

# **MONOLITOS DE CARBONO COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES**

**ALEJANDRA GARCÍA GÓMEZ**

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC)

Madrid, 2013



# MONOLITOS DE CARBONO COMO ELECTRODOS DE SUPERCONDENSADORES

Tesis doctoral presentada por

**Alejandra García Gómez**

Para optar al grado de **Doctor en Ciencias Químicas**

Por la Universidad Autónoma de Madrid

Directores

**Dr. José María Rojo Martín**

**Dra. Teresa Álvarez Centeno**

Tutor:

**Prof. David Tudela**

Madrid, Mayo de 2013





## RESUMEN

Los supercondensadores son dispositivos que sirven para almacenar energía eléctrica. Estos dispositivos pueden ayudar a gestionar correctamente la energía, posicionándose entre la producción y el consumo. Por ejemplo, en relación a una fuente de energía, como el sol o el viento, o en el coche híbrido, el exceso de energía producido puede ser almacenado en supercondensadores y después suministrado cuando el consumo lo demande. Comparando los supercondensadores con otros dispositivos que también sirven para almacenar energía eléctrica como son las baterías recargables de litio, los supercondensadores tienen algunas ventajas, como la mayor densidad de potencia (hasta 10 kW/kg), un tiempo de carga/descarga más corto (1-30 s), y una vida más larga en ciclaje (hasta 1.000.000 de ciclos de carga/descarga). Sin embargo, también tienen algunas inconvenientes como la menor densidad de energía (5-10 Wh/kg). Por tanto, el reto actual de la investigación sobre supercondensadores está centrado en conseguir que estos dispositivos acumulen mayores densidades de energía. Esto se puede conseguir aumentando la capacidad, aumentando el voltaje o aumentando los dos parámetros.

En este trabajo de investigación se ha estudiado supercondensadores que tienen materiales de carbono como electrodos, concretamente monolitos de carbono. Se ha encontrado que los monolitos de carbono tienen ventajas frente a los materiales de carbono pulverulentos, ventajas derivadas de la mayor conductividad eléctrica de los monolitos ( $6.5 \text{ S cm}^{-1}$ ) frente a los otros electrodos ( $7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ). En efecto, la resistencia de la celda que tiene monolitos es menor y también es menor su tiempo de respuesta. Esto hace que la carga y descarga de la celda con monolitos de carbono sea más rápida.

También se ha estudiado como afecta el carácter tridimensional de los monolitos, es decir su altura, a la respuesta eléctrica como electrodos. Al aumentar la altura del monolito aumenta la capacidad, pues aumenta la masa de carbono. Sin embargo, al aumentar la altura del monolito, aumenta la resistencia de la celda, principalmente la debida al electrolito. En definitiva, al aumentar la altura del monolito aumenta la constante de tiempo de la celda, y la carga/descarga se hace más lenta. En el trabajo, se

ha discutido la altura del monolito en relación a la densidad de energía y densidad de potencia del supercondensador.

Se ha estudiado el tamaño de los iones del electrolito en relación al tamaño de los poros de los monolitos, y ambos parámetros se han discutido en base a la capacidad específica de los monolitos y al voltaje de trabajo del supercondensador. Para ello, se han obtenido monolitos de carbono microporosos, con el mismo área superficial pero con una distribución diferente de microporos en el intervalo 0.33-1.5 nm. Como electrolito se ha elegido tres líquidos orgánicos con el mismo anión ( $\text{BF}_4^-$ ) pero con diferentes cationes ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ). Se ha medido la capacidad del monolito en los tres electrolitos y esta capacidad se ha discutido en base a las áreas superficiales de los microporos con tamaños mayores que un determinado valor. Estos resultados han permitido deducir el tamaño de los cationes que se electroadsorben formando la doble capa: 0.63 nm para  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , 0.76 nm para  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ , y 0.90 nm para  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ . Estos tamaños indican que los cationes que forman la doble capa están desolvatados. El voltaje de trabajo aumenta a medida que el tamaño de los cationes disminuye. Por tanto, la capacidad y el voltaje, y en definitiva la energía del dispositivo aumenta cuando el tamaño de los microporos son iguales o mayores que los tamaños de los iones.

Otro electrolito que se ha estudiado es una disolución acuosa de KOH. En este electrolito, aparece una pseudocapacidad que hay que tener en cuenta a la hora de evaluar la capacidad de doble capa debida a los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{OH}^-$ . En este trabajo, se ha determinado por separado la capacidad debida a los dos iones. Del estudio comparado entre capacidad debida a esos iones y las áreas superficiales debidas a microporos con tamaños por encima de un determinado valor, se ha deducido un tamaño de 0.41 nm para el ión  $\text{K}^+$  y de 0.63 nm para el ión  $\text{OH}^-$ . Estos tamaños indican que los dos iones están hidratados en la doble capa, es decir cuando se electroadsorben en la interfase electrolito/monolito.

Tanto para los electrolitos orgánicos como para el electrolito acuoso, se ha evaluado la la capacidad normalizada por área superficial accesible a los iones. La permitividad eléctrica del electrolito se ha discutido en base a dos modelos, propagación de hilo eléctrico y sandwich, a medida que aumenta el tamaño del microporo en relación al tamaño del ión.

Por último, se ha estudiado la posible aplicación de los monolitos de carbono como electrodos negativos de supercondensadores asimétricos. Como electrodo positivo se ha estudiado un electrodo procesado a partir del óxido  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . La celda asimétrica se ha montado utilizando un electrolito acuoso. El mayor voltaje de la celda asimétrica, hasta 1.7V, ha permitido aumentar la energía del supercondensador en relación a los supercondensadores simétricos carbón/carbón (1V) y óxido/óxido (0.8V).

## ABSTRACT

Supercapacitors are electrochemical devices for electric energy storage. These devices can help to manage the energy by taking an intermediate position between the energy production and consumption. For example, in relation to an energy source, such as the sun or wind, or in the hybrid car, the excess of energy produced can be stored in supercapacitors; then, the energy can be supplied as the consumption is required. Comparing supercapacitors with other devices able to store electric energy, such as lithium-ion batteries, the supercapacitors show some advantages: higher power density (up to 10 kW/kg), shorter response time (1-30 s), and longer cycle life (up to 1,000,000 charge/discharge cycles). Therefore, the current challenge on supercapacitor research is focused on increasing the energy density. It can be done either by increasing the capacitance or voltage, or by increasing the two parameters.

In this work, the study is focused on carbon monoliths as supercapacitor electrodes. It is reported that carbon monoliths show some advantages over compacted pellets, the latter being processed by compaction from the powder carbon. Electrical conductivity of the carbon monoliths ( $6.5 \text{ S cm}^{-1}$ ) is higher than that of compacted pellets ( $7 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ). The cell having monoliths as electrodes show lower resistance and shorter response time than the cell having compacted pellets. It means faster charge and discharge of the cell having monoliths.

The effect of the three-dimensional character of the monoliths, i.e. their height, on the electrical response as electrodes is also studied. As the height increases, the monolith capacitance increases; it is a consequence of the increase in monolith weight. However, as the height increases the cell resistance increases, which is mainly due to an increase of the electrolyte resistance. In summary, as the monolith height increases the response time is longer and the charge and discharge is slower. In this work, the energy density and power density are also discussed on the basis of the monolith height.

The monolith capacitance and the device voltage window are measured. They are discussed on the basis of the relationship between the electrolyte ion size and the carbon pore size. The carbon monoliths show nearly the same specific surface area ( $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and micropores in the range 0.33-1.5 nm, but different pore size distributions and different surface areas due to micropores with sizes above a certain value. Three organic electrolytes having the same anion ( $\text{BF}_4^-$ ) but different cation ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) are

chosen. From the agreement found between the specific capacitance and the specific surface area due to micropores with sizes equal or above a certain value, we can deduce the size of the electroadsorbed cations in the double layer: 0.63 nm for  $\text{Et}_4\text{N}^+$ , 0.76 nm for  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ , and 0.90 nm for  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ . These sizes point out that the electroadsorbed cations are desolvated. We also report that the working voltage window increases as the cation size decreases. Therefore, the capacitance and working voltage (and hence the energy) increase as the micropore size is equal or larger than the ion size.

Another electrolyte studied is an aqueous solution of KOH. This electrolyte leads to a pseudocapacitance due to reversible redox reactions between the electrolyte ions and the oxygen groups at the monolith carbon surface. Therefore, the pseudocapacitive contribution is taken into account to determine the double layer capacitance. Moreover, the double layer capacitance due to the  $\text{K}^+$  ions and  $\text{OH}^-$  ones are separately determined. From the comparative study between the double layer capacitance on the one hand and the specific surface area determined for micropores with sizes above a certain value on the other, a size of 0.41 nm for  $\text{K}^+$  and of 0.63 nm for  $\text{OH}^-$  is deduced. These sizes point out that the two types of electroadsorbed ions at the double layer are hydrated.

For the organic electrolytes as well as for the aqueous electrolyte, the capacitance normalized by the surface area available for the ions is estimated. Then, the electrolyte permittivity is assessed according to two models, the electric wire-in-cylinder capacitors (EWCC) and sandwich model. The permittivity is discussed as the micropore size increases in relation to the ion size.

Finally, the possible application of the carbon monoliths as negative electrodes of asymmetric supercapacitors is studied. As positive electrode  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  is chosen. The electrolyte is an aqueous solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The higher voltage found for the asymmetric cell (1.7 V), compared to the symmetric carbon/carbon cell (1 V) and oxide/oxide one (0.8 V), lead to a higher energy density for the asymmetric supercapacitor.

Después de cuatro años, cierro una etapa para abrir otra y quiero dar las gracias a todas las personas que me han acompañado durante este tiempo. En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores de tesis, el Dr. José M<sup>a</sup> Rojo y la Dra. Teresa A. Centeno, por su dedicación y esfuerzo durante el desarrollo de mi trabajo. Al proyecto MAT2011-25198, por financiarlo económicamente.

Al prof. David Tudela, mi tutor académico en la Universidad Autónoma de Madrid, y al prof. Vicente Fernández, por toda su ayuda a lo largo de estos cuatro años.

A la Acción COST MP-1004, por mi estancia durante dos meses en el “Istituto Avanzate per l’Energia, Niccola Giordano” en Messina. A los Drs. Pietro Staiti y Francesco Lufrano, por su entrega tanto profesional como personal durante mi estancia allí. También quiero agradecer a Tonino y Horacio, por hacerme los dos meses de estancia mucho más fáciles.

Gracias a mis compañeros de grupo, los cuales me han ayudado y apoyado en todo momento. Muy especialmente a Violeta y Fernando, por estar ahí siempre cuando les he necesitado, dejando todo para ayudarme. A Andrés, Gelines e Iván, por los buenos momentos en el laboratorio y en los desayunos. Muchísimas gracias por vuestra ayuda cuando más la necesitaba. También al Dr. José Manuel Amarilla y a Elena (y sus cupcakes).

A todos mis compañeros en el Instituto, los que ya no están: Rocío, Javi, Fernando, Vero, Rebeca... y los que siguen: Pau, Vane, Chicho (gracias por la ayuda en los momentos de tensión), María, Carolina, M<sup>a</sup> Carmen, Sonia, Fátima, Pedro, Marisa, Paqui...GRACIAS POR ALEGRARME TODOS Y CADA UNO DE ESTOS DÍAS.

A todos mis amigos: Javi, Dani, Jorge, Tomás/María, Rober, Isaak/Noemi, Cesar/Laura, Guerre, Gorka, Paxe..., que siempre me han sabido sacar una sonrisa y con quien comparto los buenos y malos momentos, pensabais que nunca acabaría la tesis, eh??. A mis chicas: Susi, Patri, Noe y Miri, por aguantar las chapas sobre mis supercondensadores. A las Maris, especialmente a CR7, por ayudarme a liberar tensiones los domingos, a Reme, y a todos los que se me olvidan en este momento, pero que me han aportado seguramente muchas cosas durante estos años.

Muchísimas gracias a mi familia, lo más importante que tengo en la vida. Gracias a mis abuelos, por haberme dado tanto, y a mis tíos y primos, por haberme apoyado siempre.

Pero si de verdad tengo que dar las gracias a alguien por tener lo que tengo y ser lo que soy, es a mis padres, Jesús y Marina, a mi hermana, M<sup>o</sup> Jesús y a Santi. Gracias por haber estado siempre a mi lado, haberme apoyado en todo momento, por confiar en mí y quererme tanto. Os quiero, y SOIS TODO LO QUE NECESITO EN ESTA VIDA.

## INDICE

<b>1. Introducción general</b>	1
<b>2. Parte experimental</b>	13
2.1. Caracterización textural de los monolitos de carbono	15
2.1.1. Adsorción física de N <sub>2</sub>	15
2.1.1.1. Ecuación de Dubinin-Raduskevich	15
2.1.1.2. Método de comparación	17
2.1.1.3. Método DFT	18
2.1.1.4. Teoría BET	18
2.1.2. Calorimetría de inmersión	19
2.1.2.1. Con líquidos orgánicos	19
2.1.2.2. Con una disolución acuosa de 0.4 M de fenol	23
2.1.3. Caracterización de la química superficial de los monolitos	23
2.1.3.1. Calorimetría de inmersión	23
2.1.3.2. Desorción térmica programada (TPD)	25
2.2. Caracterización electroquímica	25
2.2.1. Celda de dos electrodos	26
2.2.2. Celda de tres electrodos	26
2.2.3. Medidas a corriente continua	27
2.2.3.1. Medidas galvanostáticas	27
2.2.3.2. Voltametrías cíclicas	28
2.2.4. Medidas a corriente alterna	29
<b>3. Ventajas de los monolitos de carbono frente a pastillas compactadas de carbono</b>	33
3.1. Descripción del monolito de carbono	35
3.2. Caracterización textural del monolito de carbono	36
3.3. Estabilidad térmica del monolito de carbono	40
3.4. Procesado de pastillas compactadas de carbono	40
3.4.1. Caracterización textural de la pastilla compactada	41
3.5. Conductividad eléctrica de los monolitos y las pastillas compactadas	42
3.6. Caracterización electroquímica	43
3.6.1. Medidas galvanostáticas	43
3.6.2. Medidas de voltametría cíclica	46
3.6.3. Medidas en corriente alterna (medidas de impedancia)	47
3.6.4. Representación de Ragone	52
3.7. Conclusiones	53

<b>4. Efecto de la altura del monolito en la respuesta eléctrica como electrodo</b>	57
4.1. Caracterización textural.	59
4.2. Caracterización electroquímica.	59
4.2.1. Medidas galvanostáticas. Capacidad específica vs densidad de corriente.	60
4.2.2. Medidas de impedancia. Capacidades y resistencia de las celdas.	62
4.3. Comparación de resultados obtenidos por medidas AC y DC.	67
4.3.1. Dependencia de la capacidad de la celda con la altura del monolito.	68
4.3.2. Dependencia de la resistencia de contacto monolito/colector con la altura del monolito.	70
4.3.3. Dependencia de la resistencia del monolito con la altura del monolito.	70
4.3.4. Dependencia de la resistencia del electrolito con la altura del monolito.	71
4.3.5. Dependencia de la resistencia total de la celda con la altura del monolito.	72
4.3.6. Dependencia del tiempo de respuesta de la celda con la altura del monolito.	73
4.4. Conclusiones.	74
<b>5. Activación de los monolitos de carbono.</b>	77
5.1. Tratamiento de activación en CO <sub>2</sub> .	79
5.2. Caracterización textural.	80
5.3. Comparación de los parámetros texturales de los dos tipos de monolitos.	85
5.4. Área superficial debida a cada intervalo de microporo.	85
5.5. Conclusiones.	87
<b>6. Electrolitos orgánicos. Relación entre el tamaño de los iones y el tamaño de los poros</b>	89
6.1. Medidas por voltametría cíclica.	93
6.1.1. Monolito de partida, MP.	93
6.1.2. Monolito activado, MA.	94
6.1.3. Voltametrías cíclicas obtenidas a distintas velocidades de barrido.	95
6.2. Medidas galvanostáticas.	96
6.2.1. Monolito de partida, MP.	96
6.2.2. Monolito activado, MA.	99
6.3. Análisis comparativo de las capacidades específicas de los monolitos MP y MA.	102
6.4. Capacidades normalizadas por área superficial en los tres electrolitos orgánicos.	105
6.5. Estudio de las constantes dieléctricas para cada electrolito. Modelos EWCC y Sandwich.	107
6.6. Conclusiones.	110
<b>7. Electrolito KOH. Relación entre el tamaño de los iones y el tamaño de los poros</b>	115
7.1. Medidas electroquímicas en celdas de dos electrodos (2E).	118



7.2. Medidas electroquímicas en celdas de tres electrodos (3E) .Medidas galvanostáticas.....	119
7.2.1. Capacidad debida a los iones $\text{OH}^-$ .....	121
7.2.2. Capacidad debida a los iones $\text{K}^+$ .....	124
7.2.3. Capacidades debidas a los iones $\text{K}^+$ y $\text{OH}^-$ .....	127
7.3. Medidas electroquímicas en celdas de tres electrodos (3E). Medidas de voltametría cíclica. ....	129
7.4. Comparativa entre las capacidades debidas a los iones $\text{K}^+$ y $\text{OH}^-$ , y las capacidades totales medidas en celdas de dos y tres electrodos. ....	130
7.5. Relación entre capacidades debidas a los iones $\text{K}^+$ y $\text{OH}^-$ y áreas superficiales de los monolitos de carbono. ....	133
7.6. Capacidades de doble capa de los iones $\text{K}^+$ y $\text{OH}^-$ normalizadas por área superficial.....	137
7.7. Estudio de la permitividad eléctrica para cada ión. Modelo Sandwich.....	138
7.8. Conclusiones.....	140
<b>8. Supercondensador asimétrico. ....</b>	<b>143</b>
8.1. Celda simétrica: monolito de carbono / monolito de carbono.....	146
8.2. Celda simétrica: óxido de manganeso / óxido de manganeso.....	148
8.3. Celda asimétrica: monolito de carbono / óxido de manganeso.....	151
8.4. Comparación de las celdas con configuración simétrica y asimétrica.....	155
8.5. Conclusiones. ....	159
<b>9. Conclusiones generales. ....</b>	<b>163</b>

## INDICE

<b>1. Introducción general</b>	1
<b>2. Parte experimental</b>	13
2.1. Caracterización textural de los monolitos de carbono	15
2.1.1. Adsorción física de N <sub>2</sub>	15
2.1.1.1. Ecuación de Dubinin-Raduskevich	15
2.1.1.2. Método de comparación	17
2.1.1.3. Método DFT	18
2.1.1.4. Teoría BET	18
2.1.2. Calorimetría de inmersión	19
2.1.2.1. Con líquidos orgánicos	19
2.1.2.2. Con una disolución acuosa de 0.4 M de fenol	23
2.1.3. Caracterización de la química superficial de los monolitos	23
2.1.3.1. Calorimetría de inmersión	23
2.1.3.2. Desorción térmica programada (TPD)	25
2.2. Caracterización electroquímica	25
2.2.1. Celda de dos electrodos	26
2.2.2. Celda de tres electrodos	26
2.2.3. Medidas a corriente continua	27
2.2.3.1. Medidas galvanostáticas	27
2.2.3.2. Voltametrías cíclicas	28
2.2.4. Medidas a corriente alterna	29
<b>3. Ventajas de los monolitos de carbono frente a pastillas compactadas de carbono</b>	33
3.1. Descripción del monolito de carbono	35
3.2. Caracterización textural del monolito de carbono	36
3.3. Estabilidad térmica del monolito de carbono	40
3.4. Procesado de pastillas compactadas de carbono	40
3.4.1. Caracterización textural de la pastilla compactada	41
3.5. Conductividad eléctrica de los monolitos y las pastillas compactadas	42
3.6. Caracterización electroquímica	43
3.6.1. Medidas galvanostáticas	43
3.6.2. Medidas de voltametría cíclica	46
3.6.3. Medidas en corriente alterna (medidas de impedancia)	47
3.6.4. Representación de Ragone	52
3.7. Conclusiones	53

<b>4. Efecto de la altura del monolito en la respuesta eléctrica como electrodo</b>	57
4.1. Caracterización textural.	59
4.2. Caracterización electroquímica.	59
4.2.1. Medidas galvanostáticas. Capacidad específica vs densidad de corriente.	60
4.2.2. Medidas de impedancia. Capacidades y resistencia de las celdas.	62
4.3. Comparación de resultados obtenidos por medidas AC y DC.	67
4.3.1. Dependencia de la capacidad de la celda con la altura del monolito.	68
4.3.2. Dependencia de la resistencia de contacto monolito/colector con la altura del monolito.	70
4.3.3. Dependencia de la resistencia del monolito con la altura del monolito.	70
4.3.4. Dependencia de la resistencia del electrolito con la altura del monolito.	71
4.3.5. Dependencia de la resistencia total de la celda con la altura del monolito.	72
4.3.6. Dependencia del tiempo de respuesta de la celda con la altura del monolito.	73
4.4. Conclusiones.	74
<b>5. Activación de los monolitos de carbono.</b>	77
5.1. Tratamiento de activación en CO <sub>2</sub> .	79
5.2. Caracterización textural.	80
5.3. Comparación de los parámetros texturales de los dos tipos de monolitos.	85
5.4. Área superficial debida a cada intervalo de microporo.	85
5.5. Conclusiones.	87
<b>6. Electrolitos orgánicos. Relación entre el tamaño de los iones y el tamaño de los poros</b>	89
6.1. Medidas por voltametría cíclica.	93
6.1.1. Monolito de partida, MP.	93
6.1.2. Monolito activado, MA.	94
6.1.3. Voltametrías cíclicas obtenidas a distintas velocidades de barrido.	95
6.2. Medidas galvanostáticas.	96
6.2.1. Monolito de partida, MP.	96
6.2.2. Monolito activado, MA.	99
6.3. Análisis comparativo de las capacidades específicas de los monolitos MP y MA.	102
6.4. Capacidades normalizadas por área superficial en los tres electrolitos orgánicos.	105
6.5. Estudio de las constantes dieléctricas para cada electrolito. Modelos EWCC y Sandwich.	107
6.6. Conclusiones.	110
<b>7. Electrolito KOH. Relación entre el tamaño de los iones y el tamaño de los poros</b>	115
7.1. Medidas electroquímicas en celdas de dos electrodos (2E).	118

7.2. Medidas electroquímicas en celdas de tres electrodos (3E) .Medidas galvanostáticas.....	119
7.2.1. Capacidad debida a los iones $\text{OH}^-$ .....	121
7.2.2. Capacidad debida a los iones $\text{K}^+$ .....	124
7.2.3. Capacidades debidas a los iones $\text{K}^+$ y $\text{OH}^-$ .....	127
7.3. Medidas electroquímicas en celdas de tres electrodos (3E). Medidas de voltametría cíclica. ....	129
7.4. Comparativa entre las capacidades debidas a los iones $\text{K}^+$ y $\text{OH}^-$ , y las capacidades totales medidas en celdas de dos y tres electrodos. ....	130
7.5. Relación entre capacidades debidas a los iones $\text{K}^+$ y $\text{OH}^-$ y áreas superficiales de los monolitos de carbono. ....	133
7.6. Capacidades de doble capa de los iones $\text{K}^+$ y $\text{OH}^-$ normalizadas por área superficial.....	137
7.7. Estudio de la permitividad eléctrica para cada ión. Modelo Sandwich.....	138
7.8. Conclusiones.....	140
<b>8. Supercondensador asimétrico. ....</b>	<b>143</b>
8.1. Celda simétrica: monolito de carbono / monolito de carbono.....	146
8.2. Celda simétrica: óxido de manganeso / óxido de manganeso.....	148
8.3. Celda asimétrica: monolito de carbono / óxido de manganeso.....	151
8.4. Comparación de las celdas con configuración simétrica y asimétrica.....	155
8.5. Conclusiones. ....	159
<b>9. Conclusiones generales. ....</b>	<b>163</b>

# **CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL**



## 1. INTRODUCCIÓN GENERAL.

En la actualidad, la gran demanda energética y, principalmente, la limitación de recursos de origen fósil han impulsado la utilización de energías renovables. El hecho de que estas fuentes energéticas sean de producción intermitente hace que el desarrollo de nuevos dispositivos que permitan acumular energía eléctrica sea uno de los retos más importante a los que se enfrenta la sociedad actual. Estos dispositivos ayudan a gestionar la energía eléctrica de manera eficiente, ya que acumulan el exceso de energía producida o son capaces de liberarla en momentos de alto consumo.

Entre los dispositivos cuya finalidad es almacenar energía eléctrica se encuentran los condensadores electroquímicos de doble capa, también llamados supercondensadores. Los supercondensadores actuales almacenan densidades de energía de  $5\text{-}10\text{ Wh kg}^{-1}$ , y densidades de potencia por encima de  $10\text{ kW kg}^{-1}$ . Entre otras aplicaciones, se utilizan en vehículos híbridos, dispositivos electrónicos portátiles, juguetes y para nivelar la red eléctrica en momentos de elevada demanda.

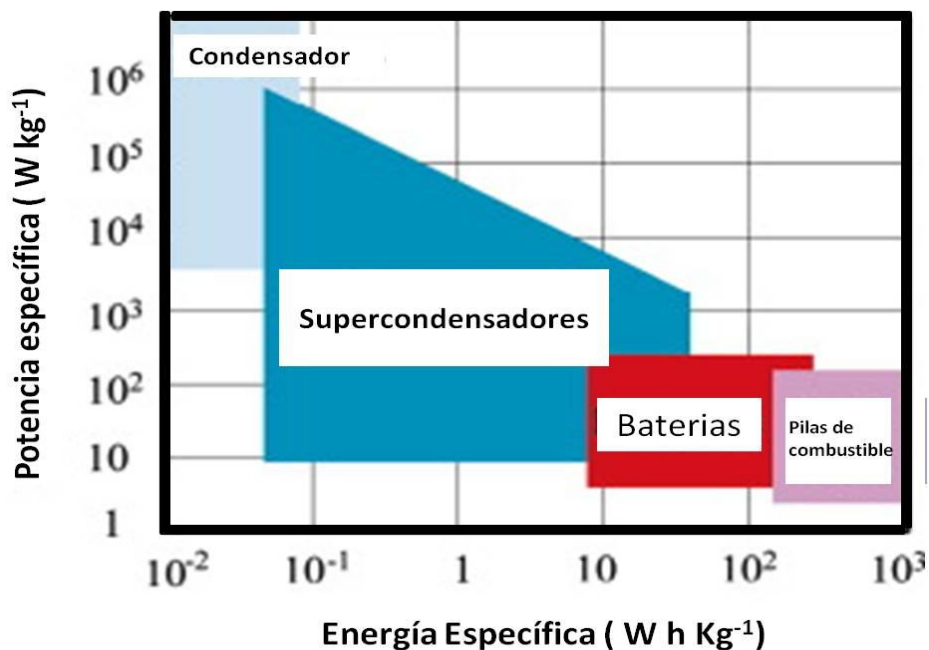


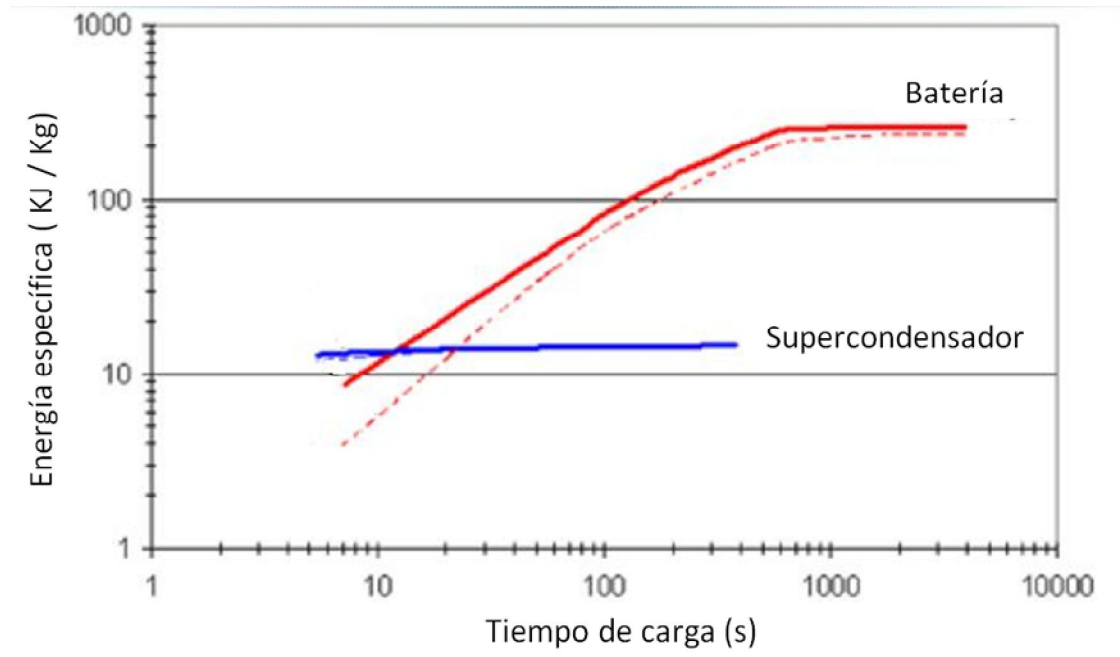
Figura 1.1. Densidad de potencia frente a densidad de energía para varios dispositivos entre los que se encuentran los supercondensadores <sup>[1]</sup>.

En comparación con los condensadores convencionales (Figura 1.1), los supercondensadores almacenan mayor densidad de energía, pero suministran menor densidad de potencia. Por el contrario, en relación a las baterías, los supercondensadores alcanzan mayores densidades de potencia, pero su capacidad para almacenar energía es mucho más limitada.

Una de las principales diferencias entre baterías y supercondensadores, se encuentra en su funcionamiento. Mientras que las baterías trabajan a voltaje constante en el tiempo, los supercondensadores funcionan a voltaje variable. También existen diferencias en la cantidad de energía acumulada y liberada. En la Figura 1.2 <sup>[2]</sup>, se ha representado la energía almacenada durante la carga (líneas continuas) y la energía liberada durante la descarga (líneas discontinuas), por una batería de ion-litio y un supercondensador. Se observa que para tiempos superiores a 600 segundos, la batería almacena una energía específica constante que es, aproximadamente, 15 veces superior a la del supercondensador. Por tanto, la batería es el dispositivo que almacena más energía si se dispone de tiempos largos de almacenamiento. Para tiempos de unos 10 segundos, los dos dispositivos almacenan la misma densidad de energía. En estas condiciones la ventaja del supercondensador frente a la batería es que su eficiencia energética es de ~ 95 %, mientras que la batería sólo es capaz de liberar la mitad de lo que carga. Para tiempos inferiores a 10 segundos, el supercondensador almacena dos veces más energía que la batería.

Otra ventaja del supercondensador frente a la batería es su superior ciclabilidad. Mientras que el supercondensador supera los 500.000 ciclos de carga/descarga en la batería solo se alcanzan los 5.000 ciclos.



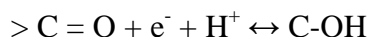


*Figura 1.2. Energía almacenada durante la carga (líneas continuas) y liberada en la descarga (líneas discontinuas) por una batería de ion-litio (líneas rojas) y un supercondensador (líneas azules) [2].*

El mecanismo de acumulación de energía en el supercondensador puede ser de dos tipos:

- i) Basado en la formación de una doble capa electroquímica, que consiste en la acumulación de los iones del electrolito en la superficie polarizada del electrodo. La distancia ión-electrodo es muy pequeña, del orden de 1nm. Si el electrodo exhibe un área superficial elevada, la doble capa será muy extensa y, en consecuencia, la capacidad será elevada ( $C = \epsilon A/d$ ,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica de la región de la doble capa,  $A$  es el área de contacto entre el electrodo y el electrolito, y  $d$  es el espesor de la doble capa) [3,4,5,6].
- ii) Mecanismo pseudocapacitivo debido a reacciones faradaicas de transferencia de carga. A diferencia de las baterías, en las cuales estos procesos tienen lugar a un potencial definido, en los supercondensadores estas reacciones faradaicas se producen en un intervalo de voltaje muy amplio. El mecanismo pseudocapacitivo depende de la química superficial y de la heterogeneidad

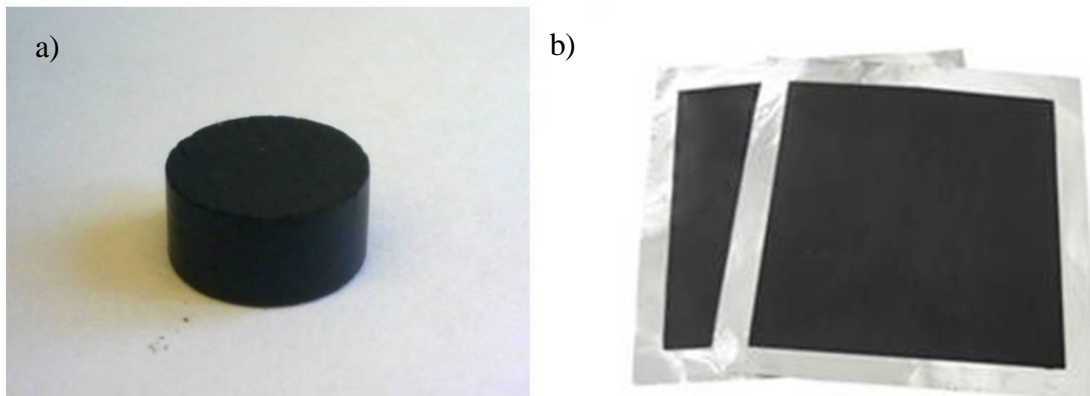
de sitios cristalográficos del electrodo donde se producen las reacciones faradaicas. A modo de ejemplo, se recoge una reacción faradaica reversible de un grupo cetónico de un material de carbono en el que participa el protón del electrolito y el electrón del proceso electroquímico <sup>[7]</sup>:



Otra clasificación de los supercondensadores puede realizarse en base a los materiales utilizados como electrodos. Estos pueden ser materiales de carbono, óxidos metálicos o polímeros conductores. Los materiales de carbono, presentan capacidades específicas de 100-200 F g<sup>-1</sup>, como consecuencia de sus elevadas áreas superficiales y, en menor medida, a reacciones faradaicas reversibles <sup>[8]</sup>. También suelen presentar buena conductividad eléctrica, bajo coste y baja reactividad química con los electrolitos. Los óxidos metálicos, tales como RuO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> u óxidos mixtos <sup>[9, 10, 11]</sup> pueden alcanzar elevados valores de capacidad (hasta 750 F g<sup>-1</sup> para el RuO<sub>2</sub> <sup>[12]</sup>). Algunos óxidos tienen buena conductividad eléctrica (ej: RuO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O) pero otros, como por ejemplo MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, presentan valores relativamente bajos. Algunos, como el óxido de rutenio tienen como inconveniente el elevado coste. Los polímeros conductores presentan capacidades específicas altas <sup>[13, 14]</sup>. Entre los polímeros más utilizados en supercondensadores se encuentran los derivados de polipirrol (PPy), polianilina (PANI) y polietilendioxitiofeno (PEDOT). Estos materiales son relativamente baratos y con alta conductividad eléctrica, pero tienen el inconveniente que se degradan mucho durante el ciclado <sup>[11, 14]</sup>. En los óxidos metálicos y en los polímeros conductores, el mecanismo dominante es el pseudocapacitivo

En relación a los materiales de carbono, objetivo de este trabajo, la mayor parte son materiales pulverulentos, aunque con diferentes formas (granular, fibrilar...), y de tamaño de partícula en el rango micro y nanométrico. Para su estudio como electrodos de supercondensadores a escala de laboratorio suelen ser procesados como pastillas, pero en los dispositivos comerciales se utilizan depositados sobre cintas o láminas de un material que actúa como colector de corriente (Figura 1.3). En cualquier caso, además del material de carbono es necesario añadir un aglutinante que permita conformar el electrodo en una pastilla o en un film. Si la conductividad del carbono es baja, además hay que añadir un buen conductor eléctrico para aumentar la conductividad del

electrodo, generalmente un material de carbono con alta conductividad y despreciable capacidad, ej: negro de carbono.



*Figura 1.3. Electrodo de carbono en forma de pastilla (a) y depositado sobre un colector de corriente (b), Y-Carbon, Inc.*

Otro tipo de configuración lo constituyen las fibras de carbono que se agrupan y entrecruzan para formar un tejido. El carbono procesado de esta manera tiene una conductividad eléctrica que depende mucho del contacto entre las fibras adyacentes. El carbono también se puede procesar como una pieza, que no tienen aglutinante, es decir como monolitos de carbono donde las partículas individuales de carbono están conectadas unas con otras formando una red tridimensional. La porosidad del monolito procede de la de las partículas de carbono (microporosidad) y de huecos existentes entre las partículas adyacentes (meso o macroporosidad). Los monolitos pueden ser isótropos o presentar una dirección preferente. Los monolitos con canales en una dirección favorecen la accesibilidad del electrolito hasta las partículas individuales de carbono. Aunque los monolitos de carbono han sido preparados desde hace tiempo <sup>[21,18]</sup>, solo recientemente han sido utilizados como electrodos en su forma tridimensional, es decir como una pieza entera de carbono <sup>[15,16,17,18,19,20]</sup>.

Los procedimientos más comúnmente utilizados para la preparación de monolitos de carbono son: i) carbonización de geles obtenidos a partir de precursores de carbono y

catalizadores <sup>[21,15,18]</sup>, ó de geles obtenidos utilizando moldes inorgánicos (“templates”) que posteriormente son eliminados térmica ó químicamente , ii) a partir de la infiltración de monolitos inorgánicos con precursores de carbono, con posterior carbonización y eliminación del “template” inorgánico <sup>[22,23,24]</sup>, iii) carbonización de un monolito, de madera o hueso, por ejemplo <sup>[19]</sup>, iv) moldeado bajo presión de un precursor de carbono (polímeros, carbones, carbones activados,..) seguido de un proceso de carbonización <sup>[17,20]</sup>.

En este trabajo se han estudiado monolitos microporosos de carbono, con un área superficial relativamente alta y con distribuciones de tamaños de microporos diferentes. Concretamente, se han abordado los aspectos siguientes:

- (i) Estudio de la respuesta como electrodo de un monolito de carbono y comparación con la respuesta de una pastilla. La pastilla se obtiene por compactación de la misma cantidad de polvo del monolito de carbono a la que se añade una pequeña cantidad de aglutinante. Inicialmente, se han comparado la conductividad eléctrica y el área superficial del monolito y de la pastilla. En una segunda etapa, se ha evaluado y comparado la capacidad y la resistencia del supercondensador montado con monolitos de carbono o pastillas.
- (ii) Evaluación del carácter tridimensional del monolito, es decir, de su altura en la respuesta electroquímica como electrodo. Concretamente, se ha estudiado la dependencia de i) la capacidad del monolito y de la celda correspondiente, ii) la resistencia del electrolito y del electrodo y iii) la dependencia del tiempo de respuesta de la celda con la altura del monolito.
- (iii) Análisis de la relación tamaño de los microporos/ tamaño de los iones del electrolito sobre la capacidad específica del monolito de carbono. Se ha estudiado la variación de la capacidad específica en dos monolitos de carbono con dos distribuciones de tamaño de microporo muy diferentes y tres electrolitos orgánicos que tienen el mismo anión ( $\text{BF}_4^-$ ) pero diferente catión ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ). Los resultados experimentales se han discutido en base a las áreas superficiales debidas a microporos con un tamaño comprendido en los siguientes intervalos: 0.33-0.41, 0.41-0.63, 0.63-

0.76 y 0.76-1.5 nm. También se ha discutido el tamaño de los cationes que es compatible con las áreas superficiales y las capacidades medidas.

- (iv) Estudio por separado de la capacidad debida a los cationes  $K^+$  y a los aniones  $OH^-$ , relacionando estas capacidades con las áreas superficiales debidas a microporos con diferentes tamaños. A diferencia de los electrolitos orgánicos en los que la capacidad es únicamente debida a la formación de la doble capa, en el electrolito KOH aparece una contribución pseudocapacitiva que es necesario corregir para discutir la capacidad de doble capa de los iones  $K^+$  y  $OH^-$ .
- (v) Se han utilizado los monolitos de carbono como electrodos negativos de un supercondensador asimétrico. En esta celda se ha elegido el óxido  $MnO_2 \cdot xH_2O$  como electrodo positivo y se ha medido la capacidad de la celda asimétrica, así como la energía y potencia específica. Estos valores se han comparado con los obtenidos en las celdas simétricas: monolito de carbono/monolito de carbono y  $MnO_2 \cdot xH_2O / MnO_2 \cdot xH_2O$ .

- 
- [1] G. Yiu, X. Xie, L. Pan, Z. Bao, Y. Cui. *Nano Energy*, 2 (2013) 213.
- [2] J. R. Miller, A. F. Burke. *Electrochem. Soc. Interface Spring*, 17 (2008) 53.
- [3] A.G.Pandolfo, A. F. Hollenkamp. *J. Power Sources*, 157 (2006) 11.
- [4] E. Frackowiak, F. Béguin. *Carbon*, 40 (2002) 1775.
- [5] F. Béguin et al.: *Surface Properties, Porosity, Chemical and Electrochemical Applications, Lect. Notes Phys.* 677 (2006) 495.
- [6] P. J. Hall, M. Mirzaeian, S. I. Fletcher, F. B. Sillars, A. J. R. Rennie, G. O. Shitta-Bey, G. Wilson, A. Cruden, R. Carter. *Energy & Environmental Sci.*, 3 (2010) 1238.
- [7] F. Béguin, E. Frackowiak.: *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*. CRC Press.2010.
- [8] J. R. Miller, A. F. Burke. *Electrochem. Soc. Interface Spring*, 17 (2008) 38.
- [9] E. Frackowiak, F. Béguin. *Carbon* 39 (2001) 937.
- [10] J. R. Miller, P. Simon. *Science*, 321 (2008) 651.
- [11] P. Simon, Y. Gogotsi. *Nat. Mater.*, 7 (2008) 845.
- [12] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow. *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2699.
- [13] A. S. Aricó, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk. *Nat. Mater.* 4 (2005) 366.
- [14] K. Naoi, M. Morita. *Electrochem. Soc. Interface* 17 (2008) 44.
- [15] S. J. Kim, S. W. Hwang, S. H. Hyun, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 725.
- [16] B. Batalla Garcia, A. M. Feaver, Q.Zhang, R.D. Champion, G. Gao, T.T. Fister, K. P. Nagle, G. T. Seidler. *J. App. Phys.* 104 (2008) 014305.
- [17] V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, J. M. Ramos-Fernández, M. Martínez-Escandell, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon*, 47 (2009) 195.
- [18] D. Carriazo, F. Pico, M. C. Gutierrez, F. Rubio, J. M. Rojo, F. del Monte. *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 773.

- 
- [19] M.-C. Liu, L- B. Kong, P. Zhang, Y.-C. Luo, L. Kang. *Electrochim. Acta*, 60 (2012) 443.
- [20] A.Awitdrus, M. Deraman, I.A. Talib, R. Farma, R. Omar, M.M. Ishak, N. H. Basri, B.N.M. Dolah,. *Adv. Mater. Research*, 501 (2012) 13.
- [21] R. Saliger, U. Fischer, C. Herta, J. Fricke. *J. Non-Cryst. Solids*, 225 (1998) 81.
- [22] H. Yang, Q. Shi, X. Liu, S. Xie, D. Jiang, F. Zhang, C. Yu, B. Tu, D. Zhao. *Chem. Commun.*, (2002) 2842.
- [23] S. Alvarez, J. Esquena, C. Solans, A.B. Fuertes. *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 897.
- [24] D.-W. Wang, F. Li, M. Liu, G. -Q. Lu, H.-M. Cheng. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 373.





## CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL



## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Caracterización textural de los monolitos de carbono.

El estudio de la estructura porosa del monolito de carbono se realizó mediante dos técnicas independientes pero complementarias como la adsorción física y la calorimetría de inmersión. La combinación de ambas ha permitido determinar diversos parámetros texturales tales como el volumen total de poros, la superficie específica, el volumen de microporos, el tamaño medio de los microporos, la distribución de tamaños de poro, etc.

#### 2.1.1. Adsorción física de N<sub>2</sub>

La adsorción física de N<sub>2</sub> a 77 K se realizó en un sistema volumétrico automático *Micromeritics ASAP 2010*. Antes de realizar la isoterma, los monolitos fueron secados a 100°C en estufa durante 2 horas y, posteriormente desgasificados a 250°C durante 16 horas a alto vacío (10e<sup>-4</sup> Torr).

El experimento consistió en la determinación del volumen adsorbido por la muestra a distintas presiones relativas, obteniéndose, tal y como se ilustra en la Figura 2.1.a), la correspondiente isoterma de adsorción. Las características texturales fueron obtenidas mediante el análisis de la isoterma de adsorción por los distintos métodos que se detallan a continuación:

##### 2.1.1.1. Ecuación de Dubinin-Raduskevich

La adsorción física de gases o vapores en materiales microporosos de carbono está descrita por la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) <sup>[1,2]</sup>:

$$W = W_0 \exp [-(A/\beta E_0)^2] \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde  $W (cm^3 g^{-1})$  es el volumen adsorbido a la temperatura  $T (K)$  y presión relativa  $p/p_0$ ,  $W_0 (cm^3 g^{-1})$  es el volumen total de microporos accesible al adsorbato,  $E_0 (kJ mol^{-1})$  es la denominada energía característica,  $A$  corresponde a  $RT \ln(p_0/p)$  y  $\beta$ , coeficiente de afinidad, es un factor de escala característico de cada adsorbato ( $\beta_{N_2} = 0.33$ ).

La representación de  $\ln W$  frente a  $(A/\beta)^2$  es una línea recta cuya intersección con el eje de ordenadas (Figura 2.1.b) proporciona el volumen de microporos ( $W_0$ ) y a partir de la pendiente se obtiene el valor de la energía característica ( $E_0$ ).

Si la representación de la Figura 2.1 b), es una recta, indica que la adsorción obedece al mecanismo de TVFM (llenado de volumen de microporos). Este mecanismo se basa en que el llenado tiene lugar progresivamente, desde los poros más pequeños a los más grandes, hasta que toda la superficie microporosa esté llena cuando  $\ln(p/p_0)$  sea 0. Una desviación positiva de la linealidad a altos valores de presiones parciales indica la presencia de supermicroporos ( $L_0 > 1.2$  nm) o mesoporos (2-50 nm), mientras que una desviación negativa a bajas presiones parciales muestra que hay problemas difusionales.

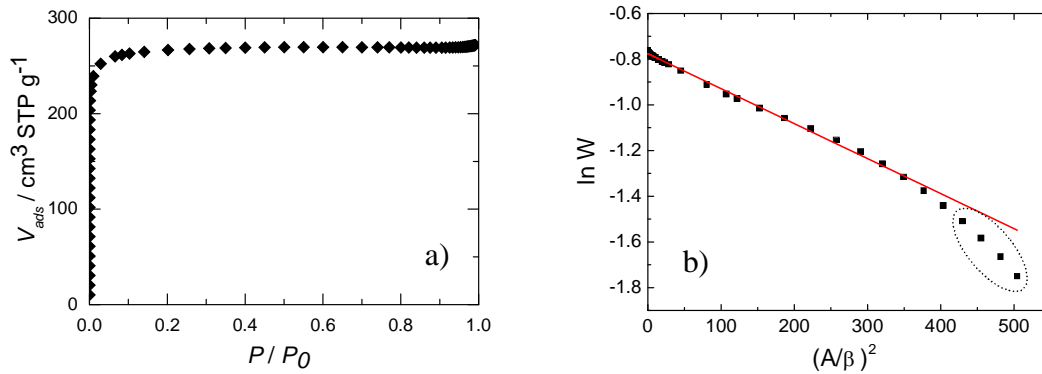
Es posible estimar el tamaño medio de los microporos a través de la ecuación <sup>[1,2]</sup>:

$$L_0 \text{ (nm)} = 10.8 / (E_0 \text{ (KJ mol}^{-1}) - 11.4) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Considerando que los microporos tienen forma de rendija (slit-shaped), el área superficial microporosa ( $S_{mi}$ ) está determinada por la siguiente relación

$$S_{mi} \text{ (m}^2 \text{ g}^{-1}) = 2000 W_0 \text{ (cm}^3 \text{ g}^{-1}) / L_0 \text{ (nm)} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

En resumen, el análisis D-R permitió determinar: i) Volumen de microporos ( $W_0$ ), ii) Tamaño medio de los microporos ( $L_0$ ) y iii) Área superficial específica de las paredes de los microporos ( $S_{mi}$ )



*Figura 2.1. Isotherma de adsorción de  $N_2$  para el monolito de partida (a) y su correspondiente representación D-R (b) La zona marcada por un círculo nos indica la desviación producida por problemas difusionales.*

### 2.1.1.2. Método de comparación

La isoterma de adsorción de  $N_2$  fue también analizada mediante la comparación con la isoterma de un material de carbono no poroso utilizado como referencia (determinada a la misma temperatura). En este caso se ha utilizado como referencia *Vulcan-3G* con una superficie específica de  $82 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [3]. La curva de comparación se obtiene representando el volumen adsorbido por la muestra a estudiar (eje Y) frente al volumen adsorbido por el material no poroso (eje X) a la misma presión relativa. Si no existe condensación capilar ni llenado de los microporos en la muestra (material no poroso), la representación será una línea recta que pasa a través del origen. A partir del producto de su pendiente y de la superficie específica del material de referencia se obtiene la superficie específica de la muestra estudiada.

En la Figura 2.2 se muestra la gráfica correspondiente al monolito de carbono. *Kaneko y col.* [4,5], indicaron que el área superficial total del material estudiado ( $S_{comp}$ ), viene dada por la pendiente del tramo inicial (I), mientras que la pendiente del tramo final (II) permite calcular la denominada superficie externa (no microporosa,  $S_{ext}$ ) y su ordenada en el origen corresponde al volumen total de poros.

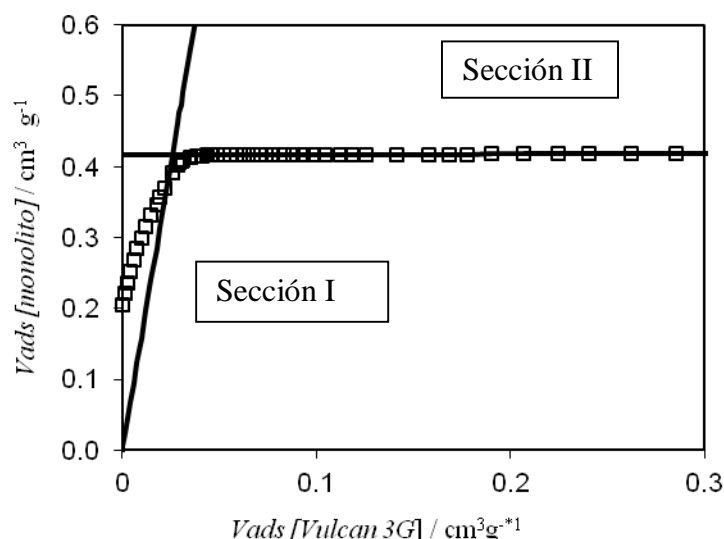


Figura 2.2. Curva de comparación para el monolito de partida.

### 2.1.1.3. Método DFT

La superficie específica del monolito también fue determinada mediante el análisis DFT (*Density Functional Theory*) de la isoterma de adsorción. Se ha utilizado el programa informático instalado en el equipo, *Micromeritics 2010*.

### 2.1.1.4. Teoría BET

El método más ampliamente utilizado para determinar el área superficial de un material es el propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (método BET) <sup>[1]</sup>. De acuerdo con este análisis la isoterma de adsorción  $n^a = f(p/p_o)_{T, \text{ gas, sólido}}$  se linealiza según:

$$1/n_a (1-X) = 1/n_m^a + [(1/n_m^a C)((1-X)/X)] \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde X corresponde al valor de presión relativa  $p/p_o$ ,  $n^a$  es la cantidad de gas adsorbida a presión p,  $n_m^a$  la capacidad de la monocapa, y C es un valor relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

A partir de la pendiente y de la ordenada en el origen de la recta resultante, se obtienen los valores de  $n_m^a$  y C.

Esta teoría se basa en la estimación del área específica de un sólido, a partir de la capacidad de la monocapa, y de la superficie que ocupa una molécula de adsorbato, siguiendo la ecuación:

$$S = n_m^a \sigma N_A \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Siendo  $\sigma$  el área ocupada por una molécula de adsorbato ( $0.162 \text{ nm}^2$  para la molécula de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ ) y  $N_A$  el número de Avogadro.

Distintos estudios han mostrado que, en ocasiones, conduce a valores erróneos de superficie específica para materiales de carbono cuya tamaño medio de microporo no se encuentre en el intervalo 0.8-1 nm. En realidad la superficie obtenida por este método,  $S_{(\text{BET})}$ , es una “superficie aparente” que se obtendría al transformar el volumen adsorbido como líquido en superficie <sup>[3]</sup>.

### 2.1.2. Calorimetría de inmersión

#### 2.1.2.1 Con líquidos orgánicos.

La calorimetría de inmersión es una técnica complementaria a la adsorción de gases y vapores, que ha suministrado información adicional sobre la porosidad de los monolitos. Al poner en contacto un material de carbono en un líquido orgánico cuyo vapor sigue la ecuación D-R, se desprende una cantidad de calor que se ajusta a la siguiente ecuación [1].

$$-\Delta_i H_{\text{exp}} (\text{J g}^{-1}) = \beta E_0 W_0 (1 + \alpha T) (\pi)^{1/2} / 2V_{\text{mi}} - h_i s_e. \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde  $W_0$ , representa el volumen total de microporos del sólido,  $E_0$ , es la energía característica, relacionada con el tamaño medio de microporos, y  $s_e$  es la superficie específica externa. Estos son parámetros relacionados con el monolito, mientras que  $\beta$ ,  $\alpha (\text{K}^{-1})$ ,  $-h_i (\text{J m}^{-2})$  y  $V_{\text{mi}} (\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$ , son parámetros característicos del líquido, siendo respectivamente, el coeficiente de afinidad, el coeficiente de expansión térmica del líquido, la entalpía específica de mojado del área superficial externa y el volumen molar del líquido.

Los experimentos de calorimetría de inmersión se llevaron a cabo en un calorímetro tipo *Tian-Calvet* como el que se muestra en la Figura 2.3 y consistieron en la medida de la energía desprendida cuando el material se pone en contacto con diferentes líquidos orgánicos ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , etc.). Las muestras fueron previamente desgasificadas a  $10^{-4}$  torr y  $250^\circ\text{C}$  durante 2-3 horas.

Una masa de muestra de entre 50-150 mg se coloca en un bulbo de vidrio Pirex, provisto de un capilar en su parte inferior (Figura 2.3) y se desgasifica a vacío. Posteriormente se coloca en el interior de la celda del calorímetro junto con 5 ml del líquido y se cierra herméticamente. Todo el sistema se introduce en el calorímetro y se deja transcurrir un tiempo hasta alcanzar el equilibrio entre el portamuestras y el calorímetro.

Una vez alcanzado el equilibrio térmico se aprieta ligeramente y se rompe el capilar del bulbo, penetrando el líquido y produciéndose el contacto líquido-carbono. El

calorímetro registra el flujo de calor en función del tiempo. La integración de esta señal conduce a la entalpía de inmersión  $-\Delta_i H$ .

Entre otras ventajas de esta técnica, cabe destacar la rapidez con la que se obtienen resultados ya que cada análisis dura, aproximadamente, 35-40 minutos.

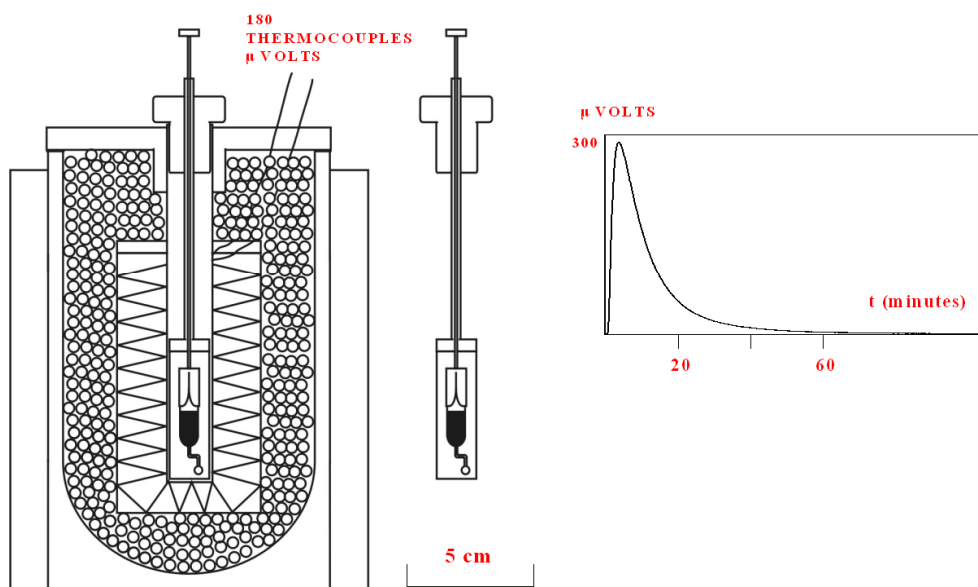


Figura 2.3. Esquema del calorímetro.

El volumen de microporos accesible a un líquido ( $W(L_c)$ ) con un tamaño molecular  $L_c$ , puede ser calculado utilizando la relación (Ec. 2.7) derivada de la Ec. 2.6.

$$W(L_c) = [\Delta_i H(\text{exp}) - h_i S_e] 2V_m / (\beta E_0 (1 + \alpha T) \sqrt{\pi}) \quad (\text{Ec. 2.7})$$

La ecuación anterior permite calcular los volúmenes de microporos accesibles a moléculas de distinto tamaño a partir de los valores  $E_0$  y  $S_e$  derivados de la isoterma de adsorción y de las entalpías de inmersión en varios líquidos con diferentes tamaños críticos. En este estudio se utilizaron como “sondas moleculares” los siguientes líquidos con tamaños moleculares entre 0.33 y 1.50 nm (Tabla 2.1):  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , 1,5,9-ciclododecatrieno (CDDT) y Tri-2,4-xililfosfato (TXP).



*Tabla 2.1. Características de los líquidos orgánicos utilizados como sondas moleculares a 20°C.*

Líquido	$L_c$ (nm)	$\alpha [10^{-3}]$ (K <sup>-1</sup> )	$V_m$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\beta$	$-h_i$ (Jm <sup>-2</sup> )
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	0.33	1.34	64.02	0.66	0.152
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	0.41	1.24	88.91	1.00	0.114
<b>CCl<sub>4</sub></b>	0.65	1.22	96.50	1.05	0.115
<b>1,5,9-Ciclododecatrieno</b>	0.76	0.76	182.02	1.90	0.103
<b>Tri-2,4-xililfosfato</b>	1.50	0.66	360.04	4.05	0.160

Tomando como referencia el líquido con menor tamaño molecular, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, es posible estimar el volumen accesible al resto de los líquidos a partir de la relación entre el líquido de análisis y el de referencia, de acuerdo con la Ec. 2.8. La contribución de la superficie externa (1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) es despreciable por lo que no tiene en cuenta en el presente caso

$$E_0 W_0 / E_{0ref} W_{0ref} = (\Delta_i H / \Delta_i H_{ref}) [\beta_{ref} (1 + \alpha_{ref} T) V_m / \beta (1 + \alpha T) V_{mref}] \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Como ejemplo, en la Figura 2.4 se representa el volumen de poros accesible a cada sonda molecular en función de su tamaño crítico para el monolito de partida

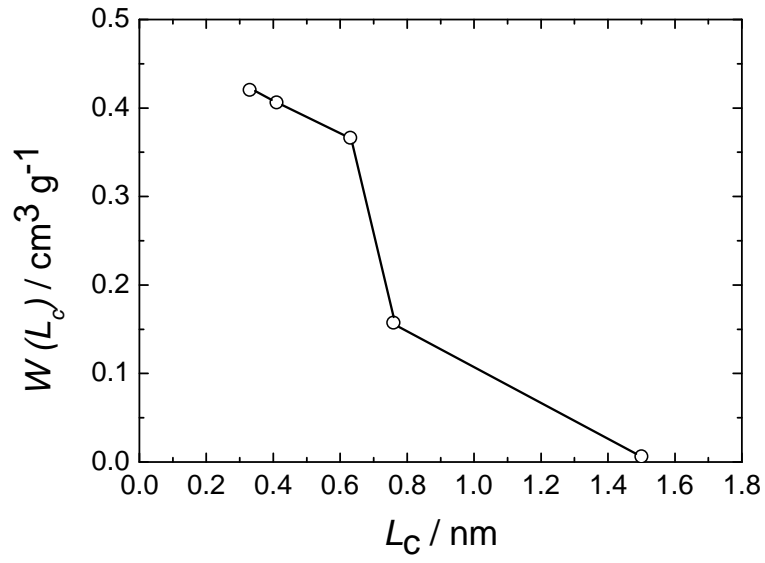


Figura 2.4. Representación  $W(L_c)$  frente a  $L_c$  para el monolito de partida.

A partir de estos valores es posible derivar la distribución de tamaños de microporo  $\Delta W(L_c) / \Delta L_c$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{nm}^{-1}$ ) vs.  $L_c$  (nm), tal y como se muestra en la Figura 2.5.

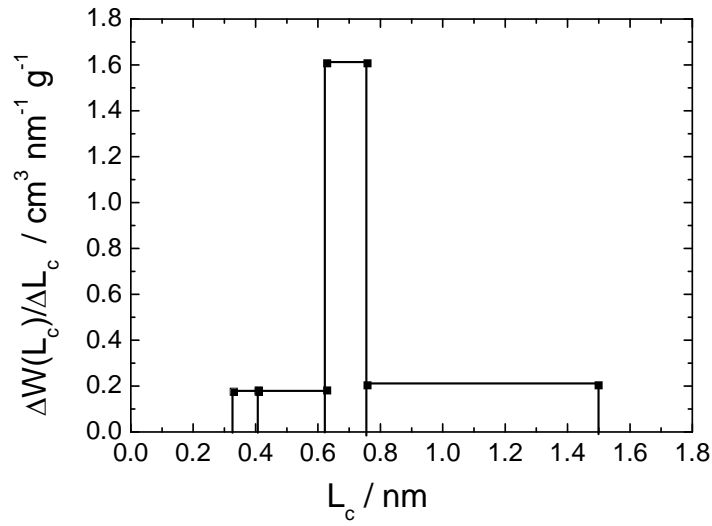


Figura 2.5. Distribución de tamaño de microporo para el monolito de partida.

### 2.1.2.2 Con una disolución acuosa 0.4 M de fenol

Mediante calorimetría de inmersión y utilizando como líquido de inmersión una disolución acuosa de fenol (0.4M), se ha determinado el valor de superficie específica total  $S_{\text{phenol}}$ . Este método se basa en el hecho de que el proceso de adsorción de fenol de disoluciones acuosas diluidas se limita al recubrimiento con una monocapa de la superficie externa y de las paredes de los microporos del material de carbono y no se corresponda con el llenado del volumen de los microporos <sup>[6]</sup>:

$$S_{\text{total}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1}) = \Delta_i H_{\text{fenol}} (\text{Jg}^{-1}) / -h_i (\text{Jm}^{-2}) \quad (\text{Ec.2.9})$$

En este caso, el valor de la entalpía específica,  $-h_i$ , es  $0.110 \text{ Jm}^{-2}$ , y equivale a una monocapa ya conocida de fenol de aproximadamente  $0.45\text{nm}$ , sobre el carbono. El valor de superficie específica total así obtenido fue comparado con las otras determinaciones derivadas del análisis de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  por distintos métodos.

### 2.1.3. Caracterización de la química superficial de los monolitos

#### 2.1.3.1. Calorimetría de inmersión.

La calorimetría de inmersión es una técnica que no sólo suministra información sobre las características texturales de los materiales de carbono sino que además aporta datos sobre la naturaleza química de su superficie.

Según la teoría de Dubinin, en la inmersión de un material carbonoso en un líquido orgánico no existen interacciones específicas y el llenado de los microporos es el proceso fundamental. Por el contrario, las moléculas de agua sí interaccionan fuertemente con los grupos activos (fundamentalmente oxigenados) de la superficie de carbono de manera que la entalpía de inmersión en agua tiene una contribución extra derivada de dichas interacciones según muestra la ecuación siguiente

$$-\Delta_i H (\text{H}_2\text{O}) [\text{Jg}^{-1}] = \Delta_i H_{\text{mi}} + h_i S_e + \Delta_i H_{\text{espec}}(\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{Ec.2.10})$$

siendo  $\Delta_i H_{\text{espec}}(\text{H}_2\text{O})$  una factor que representa la contribución de los grupos funcionales a la entalpía total por parte de los grupos funcionales <sup>[7,8]</sup>.

Si se utilizan adsorbatos con interacciones no específicas como referencia (el benceno es un candidato adecuado ya que no está afectado por cambios en el contenido de oxígeno de la superficie) es posible estimar la densidad de grupos funcionales superficiales mediante calorimetría de inmersión. Así, Stoeckli y Lavanchy <sup>[8]</sup> han mostrado que el agua interacciona con los átomos de oxígeno y con los centros básicos de la superficie carbonosa que, a priori, parecen no contener oxígeno en su mayoría y que son caracterizados por los meq de HCl necesarios para neutralizarlos en una valoración ácido-base. Dichos autores han obtenido la siguiente relación:

$$-\Delta_i H(H_2O) [Jg^{-1}] = 0.21 \Delta_i H(C_6H_6) - 9.9 [O + HCl] \quad (Ec.2.11)$$

de la que se deriva la posibilidad de estimar el número de grupos superficiales (fundamentalmente centros oxigenados) a partir de las entalpías experimentales de inmersión de materiales de carbono en agua y benceno a 20 °C:

$$[O] (mmol g^{-1}) = [0.21 \Delta_i H(C_6H_6) - \Delta_i H(H_2O)] / 10 \quad (Ec.2.12)$$

De la misma forma, utilizando como líquidos, NaOH y HCl, y basándonos en la entalpía neta de neutralización, se ha evaluado la densidad de grupos ácidos y básicos, respectivamente, que se encuentran en la superficie del monolito.

Así, a partir de la entalpía neta de neutralización en una disolución acuosa de NaOH 2N

$$\Delta_i H (NaOH)_{net} = \Delta_i H(NaOH) - \Delta_i H(H_2O) \quad (Ec.2.13)$$

es posible determinar la concentración de grupos ácidos teniendo en cuenta su contribución a la entalpía ha sido estimada en  $-(41.1 \pm 1.8) kJ eq^{-1}$

Paralelamente, considerando la entalpía neta de neutralización en HCl 2N

$$\Delta_i H (HCl)_{net} = \Delta_i H(HCl) - \Delta_i H(H_2O) \quad (Ec.2.14)$$

y una contribución de  $-(52.3 \pm 2.0) kJ eq^{-1}$  se estimó la densidad de centros con naturaleza básica sobre la superficie del material.

### 2.1.3.2. Desorción térmica programada (TPD).

Los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie de los materiales de carbono se estudiaron mediante el análisis de las cantidades de CO y CO<sub>2</sub> generadas durante experimentos de Desorción Térmica Programada (TPD). El tratamiento térmico en atmósfera inerte de un material de carbono provoca la descomposición de los grupos funcionales oxigenados presentes en su superficie generándose fundamentalmente H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub>.

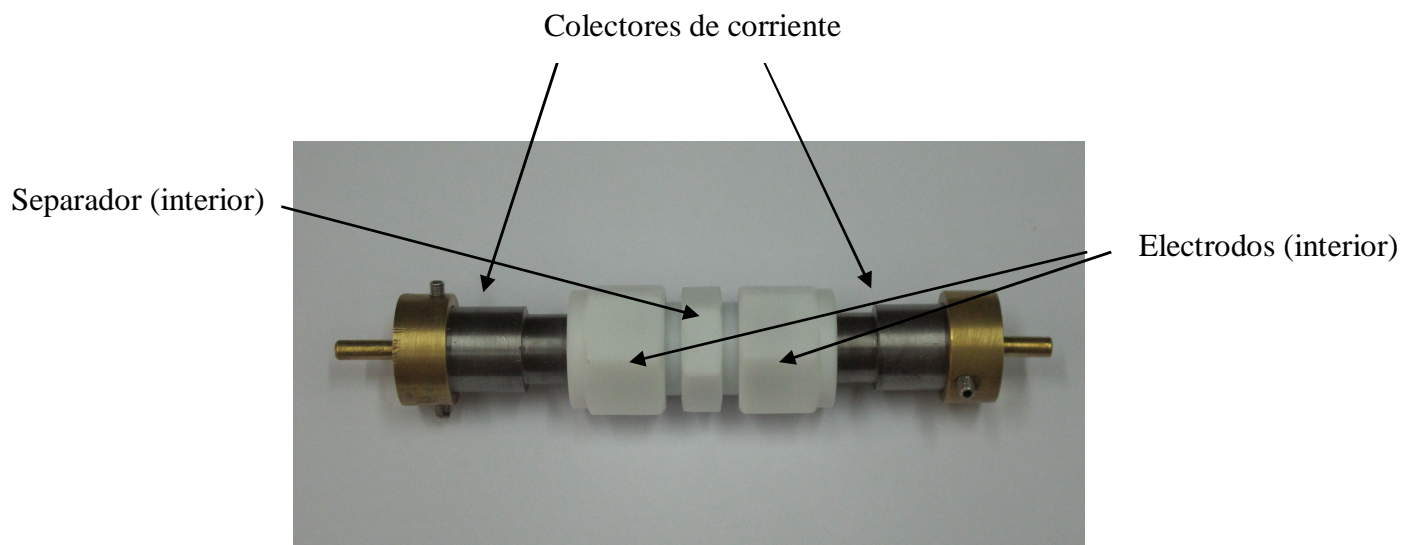
El análisis de los grupos oxigenados de los monolitos de carbono también se llevó a cabo mediante experimentos de TPD. Las medidas fueron realizadas en TGA (SDT Q600, TA Instruments) acoplado a un espectrómetro de masas (Thermostar GSD 300 T3, Balzers Instruments). Aproximadamente 15 mg de muestra fueron calentadas con una rampa de 10 K min<sup>-1</sup> hasta 1223 K, manteniéndose a esta temperatura durante 30 minutos. Los experimentos fueron llevados a cabo bajo flujo de helio a 100 ml min<sup>-1</sup>.

## 2.2. Caracterización electroquímica.

Los monolitos de carbono se han estudiado como electrodos de supercondensadores en celdas tipo Swagelok de dos y tres electrodos.

### 2.2.1. Celda de dos electrodos.

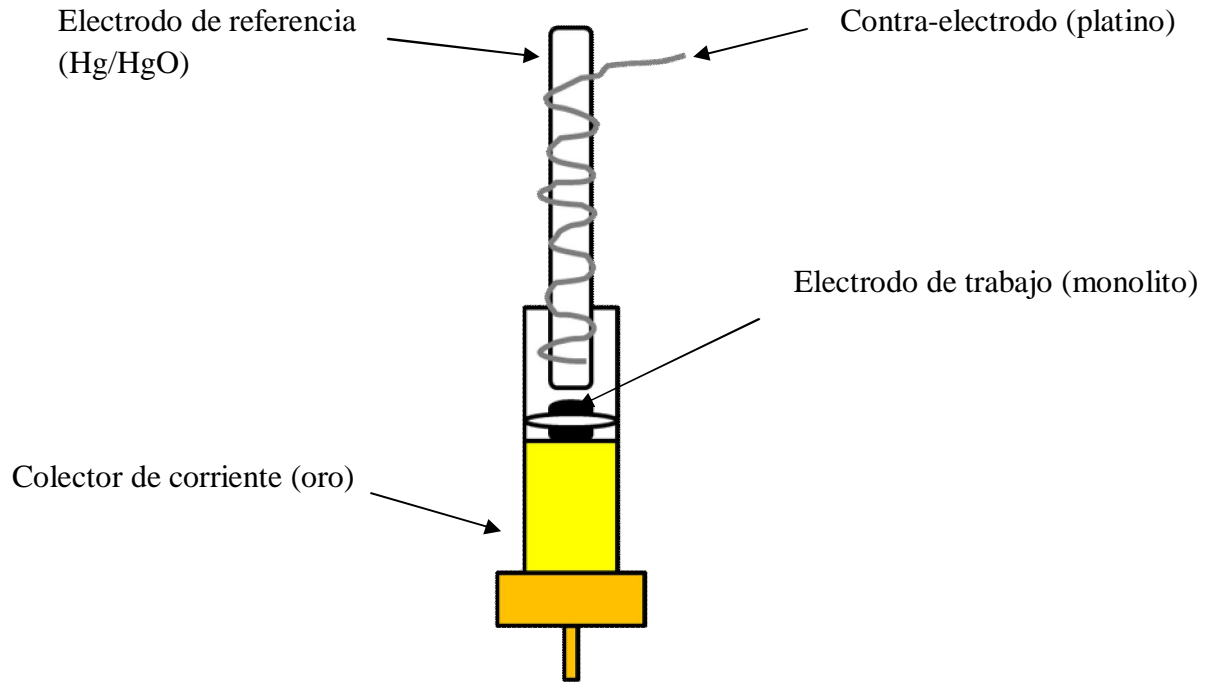
La celda de dos electrodos, tiene un diámetro interno de 13 mm, y está formada por un cuerpo de teflón, dentro del cual se colocan los dos monolitos de carbono, separados por un papel comercial de microfibras de vidrio Whatman 934 AH (Figura 2.6). El papel separador es poroso y facilita el movimiento de los iones del electrolito pero también es aislante e impide el paso de los electrones a través de él. El electrolito se encuentra en el interior del cuerpo de teflón mojando los dos electrodos y el papel separador. Dos cilindros de tántalo se utilizaron como colectores de corriente. Para mejorar el contacto electrodo/colector, se colocaron dos rejillas de Tántalo entre ambos. En todos los experimentos se aplicó la misma presión al cerrar las celdas, ya que ésta afecta a la resistencia de contacto electrodo/colector y, por tanto, a la resistencia total de la celda.



*Figura 2.6. Celda Swagelok de dos electrodos.*

### 2.2.2. Celda de tres electrodos.

La celda de tres electrodos está formada por el electrodo de trabajo (en nuestro caso, un monolito de carbono), un electrodo de referencia (Hg/HgO ó calomelanos) y un contraelectrodo (hilo de platino) (Figura 2.7). A diferencia de la celda de dos electrodos, donde la corriente fluye a través de los dos electrodos, en la celda de tres electrodos, la corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. El potencial del electrodo de trabajo se mide respecto del electrodo de referencia. El contraelectrodo se coloca enroscado en el electrodo de referencia. De esta forma se intentó que la superficie del hilo de platino fuera lo mayor posible. Como colector de corriente en contacto con el monolito de carbono se utilizó un cilindro de oro. El cuerpo de la celda es de teflón, el mismo que el utilizado para la celda de 2 electrodos. La distancia entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, debe ser la menor posible. De esta manera se minimiza la caída óhmica.



*Figura 2.7. Celda Swagelok de tres electrodos.*

### 2.2.3. Medidas a corriente continua.

#### 2.2.3.1. Medidas galvanostáticas

Las medidas galvanostáticas se realizaron en potenciostato/galvanostato 1286 Solartron y Autolab PGSTAT30. El sistema aplica una corriente constante y recoge la respuesta de voltaje frente al tiempo, en un intervalo de voltaje determinado. Analizando la variación del voltaje ( $E$ ) frente al tiempo ( $t$ ) se determina la capacidad de la celda, la capacidad específica de los monolitos y la resistencia total de la celda. La densidad de corriente, es la intensidad de la corriente dividida por el área geométrica del electrodo ( $\text{cm}^2$ ).

En la descarga se ha determinado la capacidad de la celda, aplicando la ecuación

$$C = I \cdot t_d / E_2 \quad (\text{Ec.2.15})$$

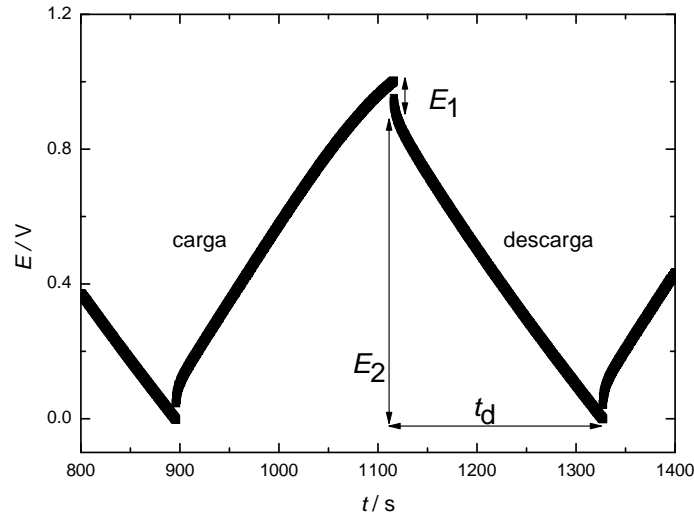
donde  $t_d$  es el tiempo de descarga,  $I$  es la intensidad de corriente aplicada, y  $E_2$  es la caída de potencial durante la descarga (Figura 2.8). A partir de la capacidad de la celda,

se calcula la capacidad específica de los dos monolitos como  $C_e = 2C / m$ , donde  $m$  es la masa de uno de los dos monolitos en la celda <sup>[9]</sup>.

A partir de las medidas galvanostáticas también se ha determinado la resistencia de la celda a partir de la ecuación

$$E_1 = 2 \cdot I \cdot ESR \quad (\text{Ec.2.16})$$

siendo  $E_1$  la caída de potencial debida a esa resistencia y  $I$  la corriente aplicada.



*Figura 2.8. Medida galvanostática de carga y descarga a  $25 \text{ mA cm}^{-2}$ . La celda de dos electrodos tiene monolitos de carbono como electrodos y  $\text{KOH } 1\text{M}$  como electrolito.*

### 2.2.3.2. Voltametrías cíclicas.

Las voltametrías cíclicas se realizaron en potenciostato/galvanostato 1286 Solartron y Autolab PGSTAT30, aplicando barridos de voltaje en el intervalo  $0.5\text{-}50 \text{ mV s}^{-1}$ .

La voltametría cíclica es un método que se basa en aplicar un voltaje lineal, denominado barrido de potencial y se mide la intensidad de corriente frente al potencial. Este barrido se realiza tanto en sentido directo como inverso entre los límites de estabilidad del electrolito. El resultado es la representación de la corriente frente a potencial (Figura 2.9).

Además de la información que ofrece la forma de la voltametría cíclica, sobre si el mecanismo de almacenamiento de carga es puramente de doble capa o presenta pseudocapacidad, permite calcular la capacidad y la resistencia de la celda a través de

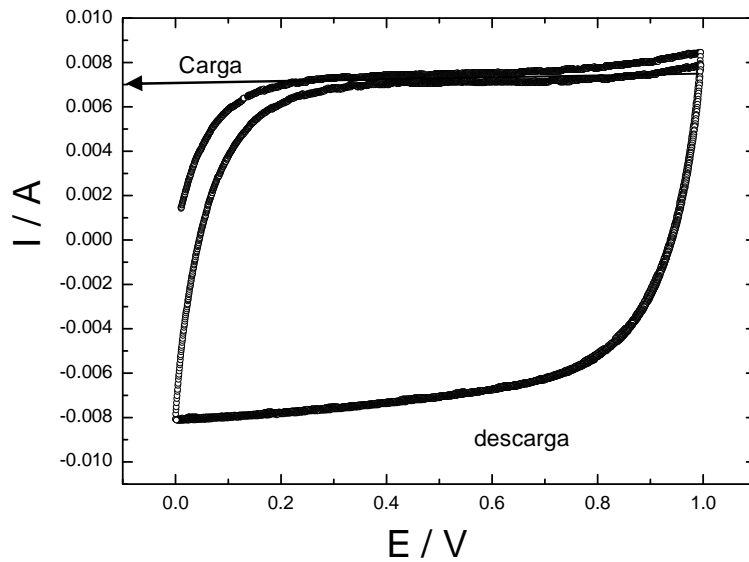


las siguientes ecuaciones:

$$C = I / \text{velocidad de barrido} \quad (\text{Ec.2.17})$$

en este caso,  $I$ , es la corriente medida al aplicar una velocidad de barrido ( $\text{mV s}^{-1}$ ) en un rango de potencial fijado <sup>[10]</sup>.

La pendiente  $\Delta V/\Delta I$  de los voltamogramas, corresponde a la resistencia total de la celda, ESR. Cuanto mayor sea la pendiente, más se aleja de la respuesta de un condensador ideal.



*Figura 2.9. Voltametría cíclica en un supercondensador de dos electrodos a  $2\text{mV s}^{-1}$ . La celda tiene dos monolitos de carbono como electrodos y KOH 1M como electrolito.*

#### 2.2.4. Medidas a corriente alterna. Medidas de impedancia.

Las medidas de impedancia permiten diferenciar los procesos que se producen durante la carga y descarga de la celda en base a la constante de tiempo. Durante las medidas de impedancia el equipo aplica señales de una amplitud constante y frecuencia variable. Como respuesta se obtiene una señal de menor amplitud debido al paso de la señal de la celda, y desfasado respecto a la señal inicial. A partir de la resistencia y de la fase se calcula la parte real ( $Z'$ ) y la parte imaginaria ( $Z''$ ) de la impedancia, es decir:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (\text{Ec. 2.18})$$

Las medidas en corriente alterna (AC) se realizaron en un medidor de impedancia 1260 Solartron. El rango de frecuencia empleado fue desde 0.5mHz hasta 100kHz. La señal tenía una amplitud de 15mV.

Las Figuras 2.10 y 2.11 muestran la denominada representación Nyquist que corresponde a la evolución de parte imaginaria de la impedancia,  $-Z''$ , frente a la parte real de la impedancia,  $Z'$ . Se observa un arco a altas frecuencias que está separado del origen por una resistencia,  $R_s$ , que es debida a la resistencia iónica del electrolito [11,12,13,14,15,16,17]. La resistencia del arco,  $R_a$ , está asociada a la resistencia del monolito,  $R$ , y a la resistencia de contacto monolito/colector,  $R_i$ , de tal manera que  $R_a = R + R_i$  [17]. La línea inclinada  $45^\circ$  sobre el eje real  $Z'$  es la denominada respuesta Warburg y aparece como consecuencia de la porosidad del material de carbono.

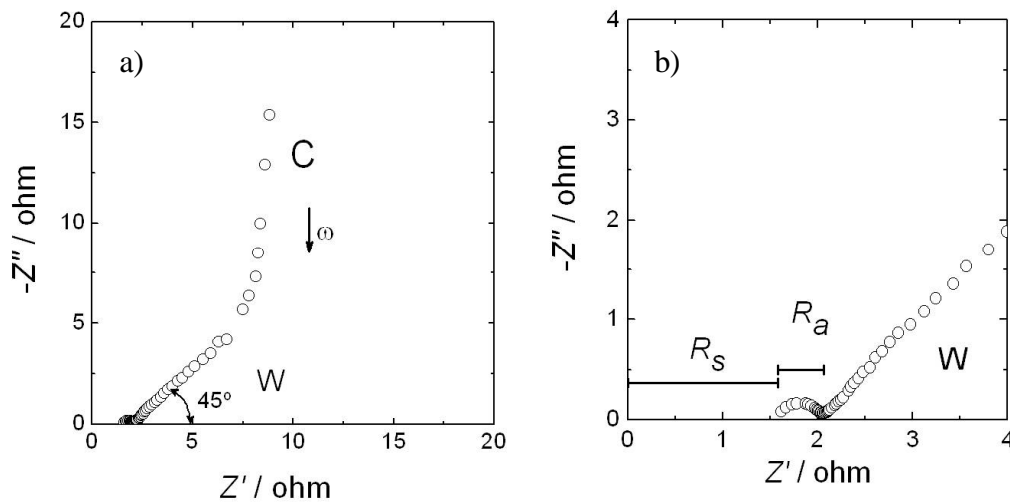


Figura 2.5. Espectro de impedancia experimental (a) y una ampliación del espectro (b) correspondiente a una celda formada por dos monolitos de 4 mm de altura, y KOH 1M como electrolito.

La parte real  $C'(\omega)$  e imaginaria  $C''(\omega)$  de la capacidad se han calculado a partir de las ecuaciones:

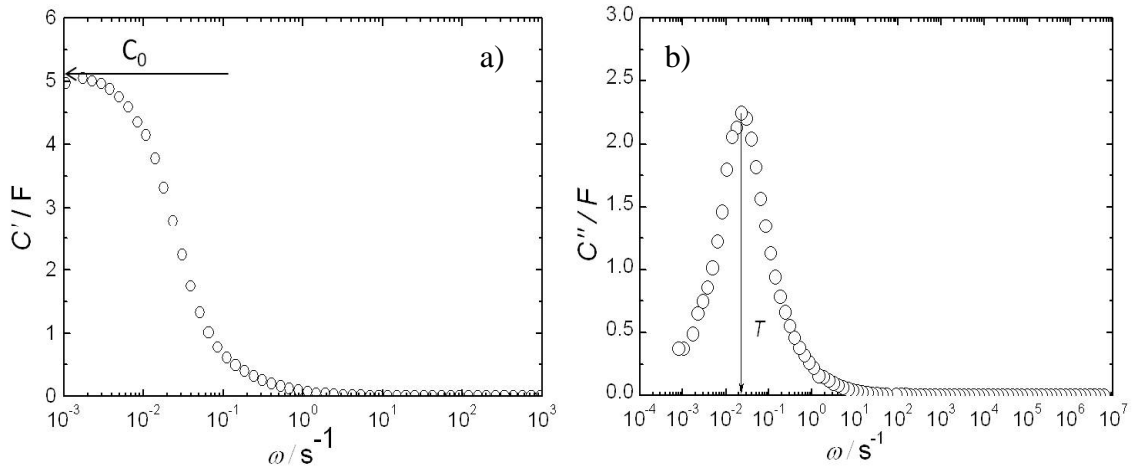
$$C'(\omega) = -Z''(\omega) / [\omega |Z(\omega)|^2] \quad (\text{Ec. 2.19})$$

$$C''(\omega) = Z'(\omega) / [\omega |Z(\omega)|^2] \quad (\text{Ec. 2.20})$$

En la Figura 2.6, están representadas  $C'$  y  $C''$  (F) frente a la frecuencia,  $\omega$  en  $\text{s}^{-1}$  ( $\omega (\text{s}^{-1}) = 2\pi \cdot \text{frecuencia (Hz)}$ ). En la Figura 2.6 a), donde se representa la parte real de la capacidad,  $C'$ , frente a  $\omega$ , se observa un plató que corresponde a la capacidad de la celda a bajas frecuencias,  $C_0$ , la cual tiene que coincidir con la capacidad de la celda a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  en corriente continua, es decir, en condiciones quasi-estacionarias. Al representar la parte imaginaria de la capacidad,  $C''$ , frente  $\omega$  (Figura 2.6 b), se observa un pico máximo, a partir del cual se calcula la constante de tiempo ó tiempo de relajación, como

$$\tau = 1/\omega_{\text{máx}} \quad (\text{Ec. 2.21})$$

que corresponde al tiempo mínimo que tarda en cargarse el supercondensador.



*Figura 2.6. Parte real de la capacidad,  $C'$ (a) y parte imaginaria de la capacidad  $C''$  (b) frente a  $\omega$  correspondiente a una celda formada por dos monolitos de 4 mm de altura. El electrolito utilizado fue KOH 1M.*

- 
- [1] F. Stoeckli. *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. Edward Arnold, Londres.1995. Capitulo 3.
- [2] M. M. Dubinin. *Carbon*, 27 (1989) 457
- [3] F. Stoeckli, T. A. Centeno. *Carbon*, 43 (2005) 1184.
- [4] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara. *Carbon*, 30 (1992) 1075.
- [5] N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko. *Carbon*, 36 (1998) 1459.
- [6] E. Fernandez, D. Hugy-Cleary, M. V. López-Ramón, F. Stoeckli. *Langmuir*, 19 (2003) 9719.
- [7] F. Stoeckli, T.A. Centeno. *Carbon*, 35 (1997) 1097.
- [8] F. Stoeckli, A. Lavanchy. *Carbon*, 38 (2000) 475.
- [9] T. A. Centeno, F. Stoeckli. *J. Power Sources*, 154 (2006) 314.
- [10] V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin. *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2499.
- [11] S. R. S. Prabakaran, R. Vimala, Z. Zainal, *J. Power Sources*, 161 (2006) 730.
- [12] F. Pico, C. Pecharroman, A. Anson, M. T. Martinez, J. M. Rojo, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A579.
- [13] N. L. Wu, S. Y. Wang, *J. Power Sources* 110 (2002) 233.
- [14] R. de Levi, *Electrochim. Acta* 9 (1964) 1231.
- [15] P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, *J. Electrochem Soc.* 150 (2003) A292.
- [16] Ch Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Zuttel, *J. Power Sources* 124 (2003) 321.
- [17] C. Porter, P.L. Taberna, P.Simon, C. Laberty-Robert, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 905.

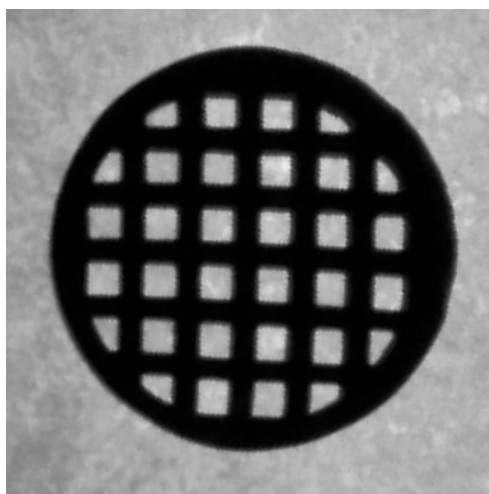
## **CAPITULO 3. VENTAJAS DE LOS MONOLITOS DE CARBONO FRENTE A PASTILLAS COMPACTADAS DE CARBONO.**



### 3. VENTAJAS DE LOS MONOLITOS DE CARBONO FRENTE A PASTILLAS COMPACTADAS DE CARBONO.

#### 3.1. Descripción del monolito de carbono.

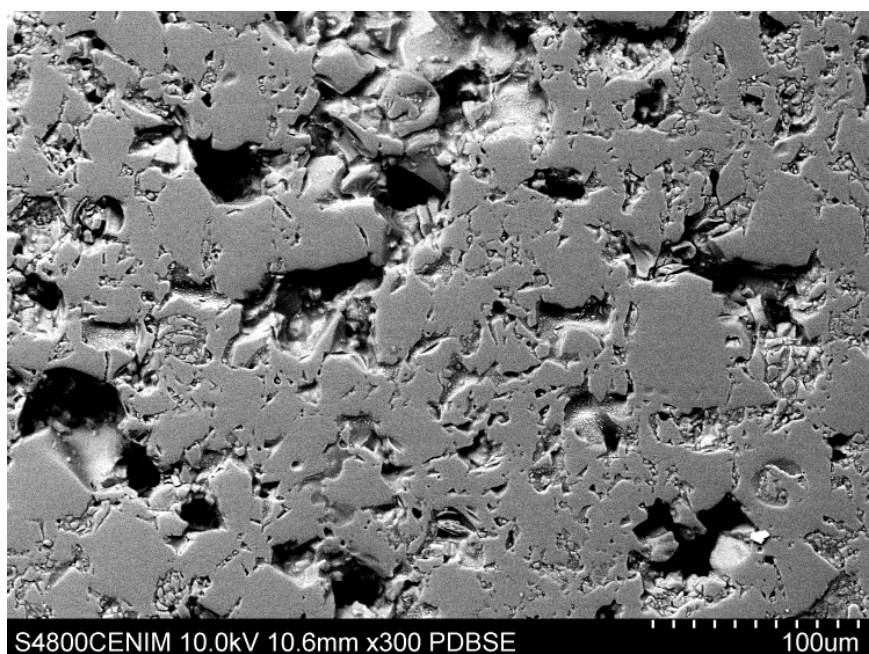
Los monolitos de carbono fueron producidos por la empresa MAST Carbon International Ltd a partir de la carbonización de resinas fenólicas, que habían sido conformadas mediante una técnica de extrusión. Los monolitos así obtenidos tienen forma cilíndrica con un diámetro de 7 mm y se encuentran disponibles con diferentes alturas. A diferencia de otros monolitos de carbono, con aspecto uniforme, los aquí estudiados están constituidos por paredes de carbono perpendiculares entre si, con un espesor de 0.47 mm, y canales cuadrados dispuestos a lo largo del eje del cilindro, de 0.74 mm de lado (Figura 3.1). De ello resulta una densidad de canales de 650 canales por pulgada cuadrada (ó 100.7 canales por  $\text{cm}^2$ ) y un área geométrica circular de carbono de  $0.39 \text{ cm}^2$ . La densidad de los monolitos es de  $0.56 \text{ g cm}^{-3}$ .



*Figura 3.1. Vista desde arriba de un monolito de carbono*

Para el estudio realizado en este capítulo, los monolitos tenían una altura de 3.9 mm y un peso de 90 mg. Estos monolitos, una vez pulida el área circular, fueron lavados con acetona y secados a  $80^\circ\text{C}$  durante toda la noche.

La microestructura de los monolitos de carbono fue estudiada por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 3.2 se observa que las paredes de carbono están formadas por partículas que están conectadas (sinterizadas) entre sí. Aunque las partículas de carbono presentan tamaños muy variados, se ha detectado que los diámetros de las mismas varían, generalmente, entre 20 y 60  $\mu\text{m}$ . En las paredes de carbono se observan grandes poros y huecos, de tamaño micrométrico, que pueden facilitar el acceso de los iones del electrolito hasta los microporos presentes en las partículas carbonosas. La presencia y características de estos microporos se discutirá más adelante.



*Figura 3.2. Imagen SEM mostrando una sección de una pared de carbono en el monolito.*

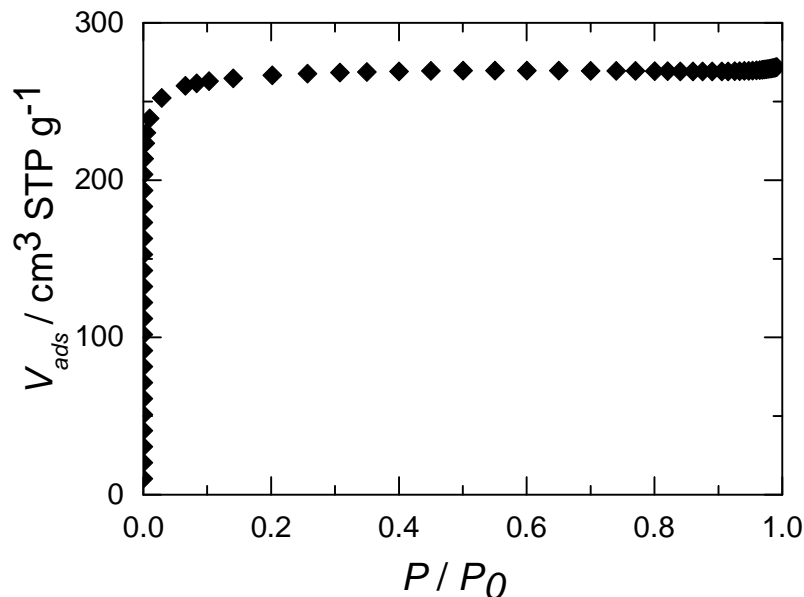
### **3.2. Caracterización textural del monolito de carbono.**

Esta caracterización se abordó mediante el estudio de isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, y de calorimetría de inmersión en líquidos orgánicos (ver parte experimental).

Tal y como se refleja en la Figura 3.3, la adsorción de  $\text{N}_2$  tiene lugar principalmente a muy bajas presiones relativas, alcanzándose un plató para presiones relativas superiores a 0.05. Esta isoterma de adsorción es del tipo I <sup>[1]</sup>, lo que indica que el monolito de carbono es un sólido constituido esencialmente por microporos (poros con tamaños



menores de 2 nm) y con una contribución de meso-macroporos (> 2 nm) muy poco significativa.



*Figura 3.3. Isotherma de adsorción N<sub>2</sub> a 77K sobre el monolito de carbono de partida.*

En una primera etapa, el análisis de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich indicó que el monolito de carbono presentaba un volumen de microporos  $W_0$  de 0.42 cm<sup>3</sup>/g correspondiendo a poros con un tamaño medio  $L_0$  de 0.73 nm. Como se ilustra en la Tabla 3.1, donde se resumen las principales características texturales y químicas del material, la superficie específica de las paredes de los microporos  $S_{mi}$  es de 1151 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Adicionalmente, la comparación de la isoterma sobre el monolito en estudio con los datos obtenidos para un material no poroso utilizado como referencia (Vulcan 3G) confirmó que la contribución de poros mayores de 2 nm no es significativa y así la superficie externa (no-microporosa)  $S_e$  corresponde sólo a 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Por lo tanto, la superficie total fue estimada a partir de la suma de ambos valores,  $S_{DR} = S_{mi} + S_e = 1152$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Tabla 3.1. Características texturales y químicas del monolito de carbono.

$V_t$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,42
$W_o$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,42
$L_o$ (nm)	0,73
$S_{mt}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1151
$S_e$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1
$S_{DR} = S_{mt} + S_e$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1152
$S_{comp}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1107
$S_{phenol}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1000
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	619
$S_{total}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	1086
$-\Delta_i H$ [CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 0,33 nm] (J g <sup>-1</sup> )	142,7
$-\Delta_i H$ [C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , 0,41 nm] (J g <sup>-1</sup> )	146,6
$-\Delta_i H$ [CCl <sub>4</sub> , 0,63 nm] (J g <sup>-1</sup> )	128,2
$-\Delta_i H$ [CDDT <sup>a</sup> , 0,76 nm] (J g <sup>-1</sup> )	47,1
$-\Delta_i H$ [TXP <sup>b</sup> , 1,5 nm] (J g <sup>-1</sup> )	2,0
$-\Delta_i H$ [H <sub>2</sub> O] (J g <sup>-1</sup> )	24,5

<sup>a</sup> CDDT is cyclododeca-1,5,9-triene.

<sup>b</sup> TXP is tri-2,4-xylylphosphate.

Con el objetivo de obtener una determinación fiable de la superficie específica del monolito de carbono, la isoterma de N<sub>2</sub> fue también analizada por otros procedimientos como el método de comparación ( $S_{comp}$ )<sup>[1,2]</sup> y la ecuación BET ( $S_{BET}$ )<sup>[1,3]</sup>. Estos valores fueron posteriormente comparados con el obtenido a partir de la entalpía de inmersión del monolito en una disolución acuosa de fenol ( $S_{fenol}$ )<sup>[4]</sup>. En la Tabla 3.1 se ilustra el buen acuerdo existente entre  $S_{DR}$  (1152 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>),  $S_{comp}$  (1107 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y  $S_{fenol}$  (1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). Por lo tanto, el valor medio ( $S_{DR} + S_{comp} + S_{fenol}$ )/3 puede considerarse como la mejor estimación de la superficie específica total del monolito de carbono,  $S_{total} = 1086$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Por el contrario, existe una notable diferencia entre el valor obtenido por la ecuación BET ( $S_{BET} = 619$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) y las otras determinaciones. Como ha sido publicado recientemente<sup>[5]</sup>,  $S_{BET}$  subestima el área específica total en materiales de carbono con tamaños medio de microporo por debajo de 0.8-0.9 nm.

En una segunda etapa, la entalpía de inmersión ( $\Delta_i H$ ) en líquidos orgánicos con tamaños moleculares comprendidos entre 0.4 y 1.5 nm fue utilizada para evaluar la accesibilidad a la red porosa del monolito (Tabla 3.1). De esta manera, se obtuvo la distribución de tamaños de microporo utilizando distintas sondas moleculares como diclorometano (0.33 nm), benceno (0.41 nm), tetracloruro de carbono (0.63 nm), ciclododeca-1,5,9-trieno CDDT (0.76 nm) y tri-2,4-xililfosfato TXP (1.5 nm)<sup>[3]</sup>.

El perfil del volumen de microporos accesible a moléculas con distintas dimensiones críticas (Figura 3.4) confirma que el monolito de carbono presenta una distribución de

microporos muy estrecha, con la mayoría de los poros en el rango 0.63-0.76 nm. El buen acuerdo entre los experimentos de adsorción y de inmersión indica la ausencia de efectos de “tamiz molecular” o “cuello de botella” a la entrada de los microporos.

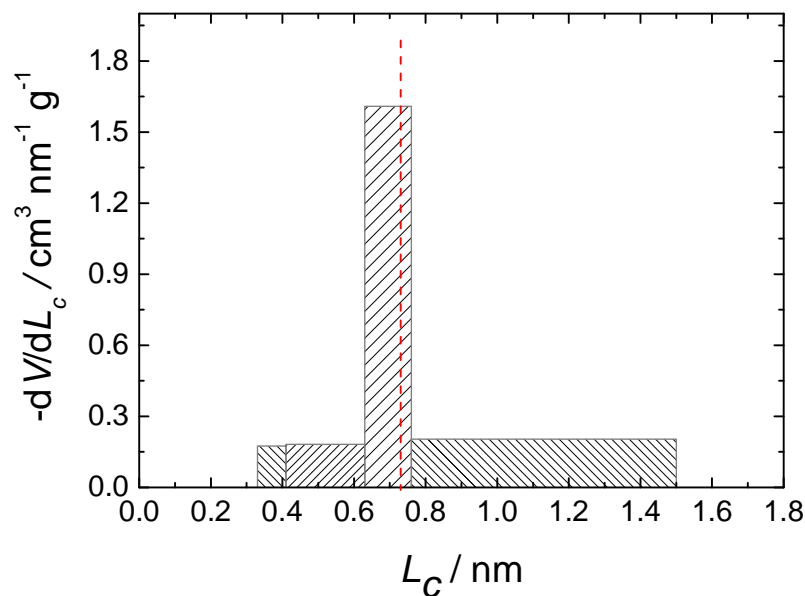


Figura 3.4. Distribución de tamaños de microporo del monolito de partida, derivada de la calorimetría de inmersión en líquidos orgánicos. El tamaño medio deducido de la isoterma de adsorción de  $N_2$  es la línea vertical discontinua.

La calorimetría de inmersión también ha resultado muy útil para obtener información complementaria sobre el carácter hidrófilo/hidrófobo de la superficie carbonosa. En este caso, la comparación de la entalpía de inmersión en benceno y agua ha permitido determinar la cantidad de grupos funcionales (mayoritariamente oxigenados) presentes en la superficie del monolito <sup>[6]</sup>. La entalpía específica de inmersión en agua,  $h_i [\text{H}_2\text{O}] = \Delta_i H[\text{H}_2\text{O}] (\text{Jg}^{-1}) / S_{\text{total}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$  alcanzó  $-0.023 \text{ J m}^{-2}$ . Este bajo valor, sugiere que la superficie está poco funcionalizada con grupos oxigenados <sup>[7]</sup>. La valoración selectiva mediante inmersión en disoluciones acuosas de NaOH y HCl <sup>[8]</sup> ha indicado que la cantidad de grupos de naturaleza ácida se encuentra alrededor de  $0.15 \text{ meq g}^{-1}$  y de  $0.89 \text{ meq g}^{-1}$  de grupos de naturaleza básica en la superficie del monolito. Teniendo en cuenta la superficie específica  $S_{\text{total}}$ , la densidad es de  $0.14 \mu\text{mol m}^{-2}$  para los centros ácidos y de  $0.82 \mu\text{mol m}^{-2}$  para los básicos. Los bajos contenidos superficiales de estos grupos, confirman que la superficie del carbono está poco funcionalizada.

### 3.3. Estabilidad térmica del monolito de carbono.

Para determinar la estabilidad térmica en aire, se ha realizado un análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) al mismo tiempo. Los resultados se ilustran en la Figura 3.5. El TG muestra una pérdida de peso del 2.6 %, a temperaturas menores de 200 °C, que procede de la pérdida de agua adsorbida por el carbono. A 450 °C comienza una pérdida de peso que alcanza un valor del 95.9 % a 600 °C. A esta temperatura prácticamente todo el material de carbono se ha quemado, y el 4.1% restante corresponde a residuos minerales presentes en el monolito. El pico exotérmico observado a 530°C en el análisis DTA está asociado a la combustión del carbono lo que indica que el monolito es estable en aire hasta  $\approx 450$  °C.

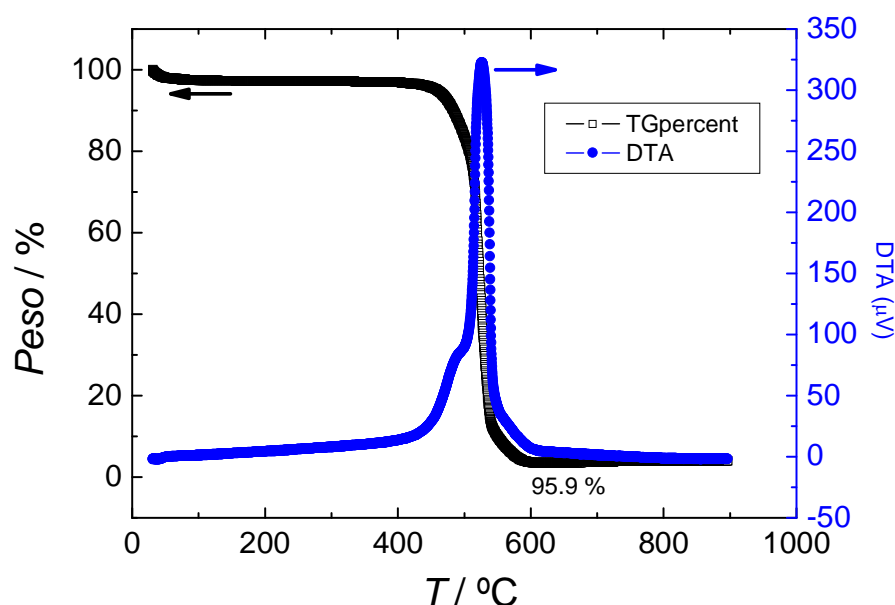


Figura 3.5. TG y DTA en aire para el monolito de carbono.

### 3.4. Procesado de pastillas compactadas de carbono.

Las pastillas se obtuvieron de la siguiente manera: i) molienda del monolito en mortero de ágata hasta su pulverización, ii) mezcla del polvo de carbono con el polímero fluoruro de polivinildieno, PVDF, que actuará como aglomerante y iii) compactación de la mezcla de carbono y PVDF en un molde cilíndrico de 6 mm de diámetro sometido a una presión de  $0.5 \text{ Ton cm}^{-2}$  durante 2 minutos.

De esta manera resultó una pastilla cilíndrica, de 6 mm de diámetro y 3.2 mm de altura (Figura 3.6). Estaba constituida por un 10% en peso de PVDF y tenía la misma masa de carbono que el monolito (91 mg). La densidad del carbono en la pastilla es de  $0.93 \text{ g cm}^{-3}$ , significativamente mayor que el valor observado para el monolito de carbono ( $0.56 \text{ g cm}^{-3}$ ).



*Figura 3.6. Vista desde arriba de la pastilla obtenida por compactación del polvo generado por molienda del monolito.*

#### **3.4.1. Caracterización textural de la pastilla compactada.**

La caracterización de la porosidad de la pastilla compactada se realizó siguiendo el mismo procedimiento seguido para el monolito (Apartado 3.2). El análisis de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  (Figura 3.7) condujo a un área superficial microporosa,  $S_{mi}$  de  $1007 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , mientras que la superficie externa,  $S_e$  se limitó a  $7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (ambos valores referidos a la masa de carbono en la pastilla). La comparación de los valores obtenidos para la  $S_{DR}$  indica que existe un ligero descenso de la superficie del carbono cuando es compactado para formar la pastilla. Esto sugiere que el polímero PVDF taponar, al menos parcialmente, algunos de los microporos del material de carbono y por ello la  $S_{mi}$  es ligeramente menor en la pastilla ( $1007 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) que en el monolito ( $1151 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

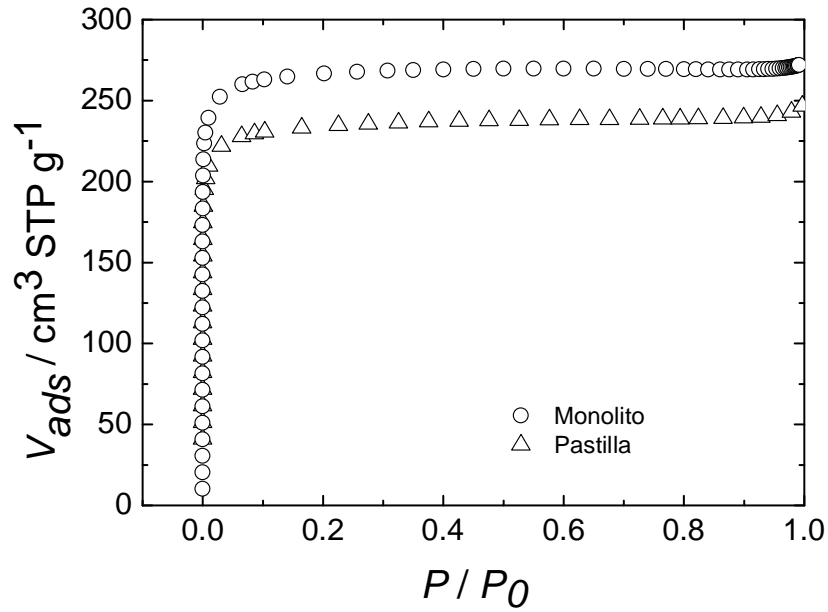
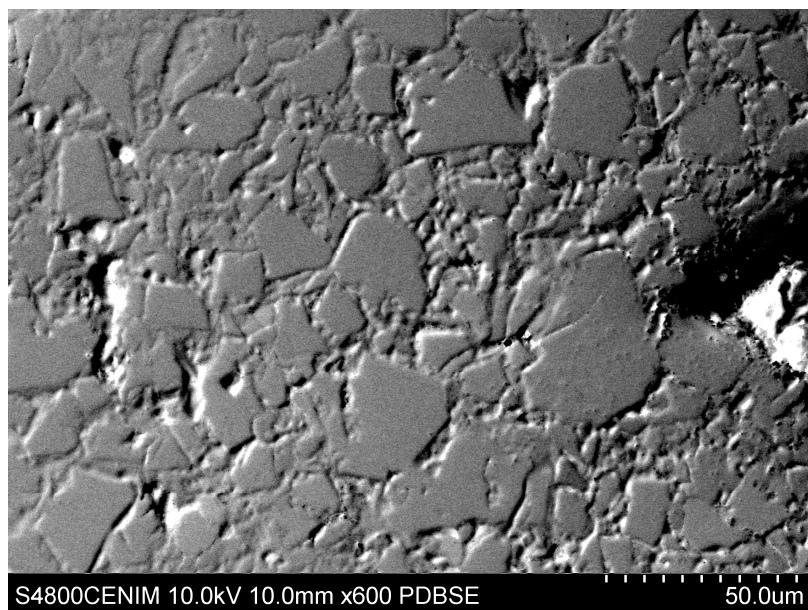


Figura 3.7. Isoterma de adsorción de  $N_2$  a 77K de la pastilla compactada (triángulos) y del monolito de carbono (círculos).

### 3.5. Conductividad eléctrica de los monolitos y las pastillas compactadas.

Se realizaron medidas eléctricas de dos electrodos sobre el monolito y la pastilla. A partir de las medidas llevadas a cabo en corriente alterna, con un medidor de impedancias., se determinó la resistencia. La conductividad se calculó según la ecuación  $\sigma = h/R \cdot A$ ; donde  $R$  es la resistencia medida experimentalmente,  $h$  es la altura del monolito ó de la pastilla (3.9 mm y 3.2 mm, respectivamente) y  $A$  es el área ocupada por el material de carbono en la superficie circular (0.398 cm<sup>2</sup> para el monolito y 0.283 cm<sup>2</sup> para la pastilla).

La conductividad del monolito  $\sigma_M = 6.5 \text{ S cm}^{-1}$ , es dos ordenes de magnitud mayor que la conductividad de la pastilla,  $\sigma_P = 7 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . Dado que el material de carbono es el mismo en los dos casos, la mayor conductividad eléctrica del monolito es debida a un mejor contacto entre las partículas individuales de carbono que en la pastilla. En el monolito las partículas están sinterizadas ó soldadas (Figura 3.2). En la pastilla sólo existe una agregación de partículas de carbono con un contacto físico entre ellas (Figura 3.8).



*Figura 3.8. Imagen SEM mostrando una sección de una pared de carbono en la pastilla.*

### **3.6. Caracterización electroquímica.**

La caracterización electroquímica de los monolitos y las pastillas se ha realizado en celdas de dos electrodos, montados en una celda tipo Swagelok. Estas celdas tienen un diámetro interno de 13 mm y en ellas los dos electrodos (monolitos ó pastillas) se separan por un papel poroso de microfibra de vidrio, Whatman 934 AH. Como electrolito líquido se utilizó una disolución acuosa de KOH, 1M. Dos cilindros de tántalo se utilizaron como colectores de corriente. Estos cilindros se ponen en contacto con los monolitos de carbono ó las pastillas mediante presión. También se utilizaron rejillas de tántalo entre los electrodos y los cilindros de tántalo para mejorar el contacto electrodo / colector.

#### **3.6.1. Medidas galvanostáticas.**

La Figura 3.9 muestra, a modo de ejemplo, la carga y descarga de un supercondensador constituido por dos monolitos como electrodos.

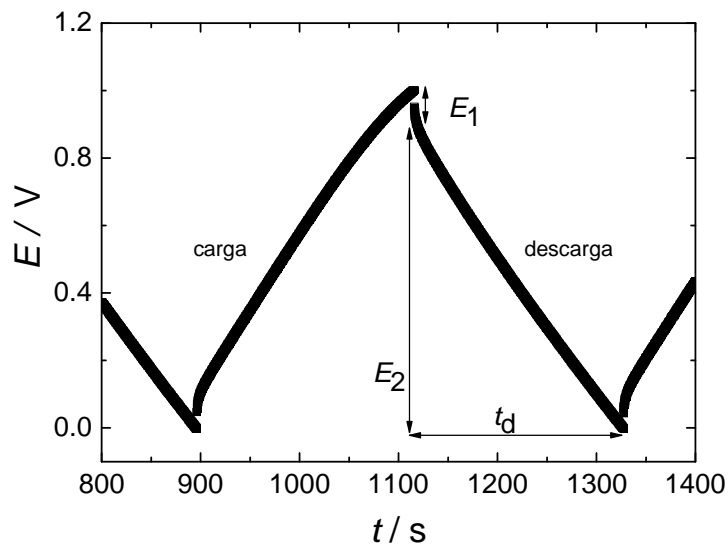


Figura 3.9. Medida galvanostática de carga/descarga obtenida a  $25 \text{ mAcm}^{-2}$  para un supercondensador que tiene dos monolitos de carbono como electrodos

A partir de la descarga se determina la capacidad de la celda. En la Figura 3.10, se compara la capacidad específica del carbono frente a la densidad de corriente aplicada, para el monolito y la pastilla.

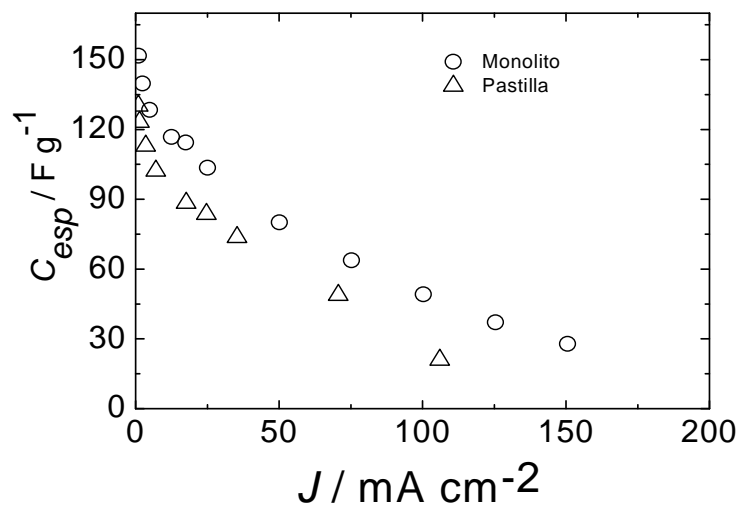


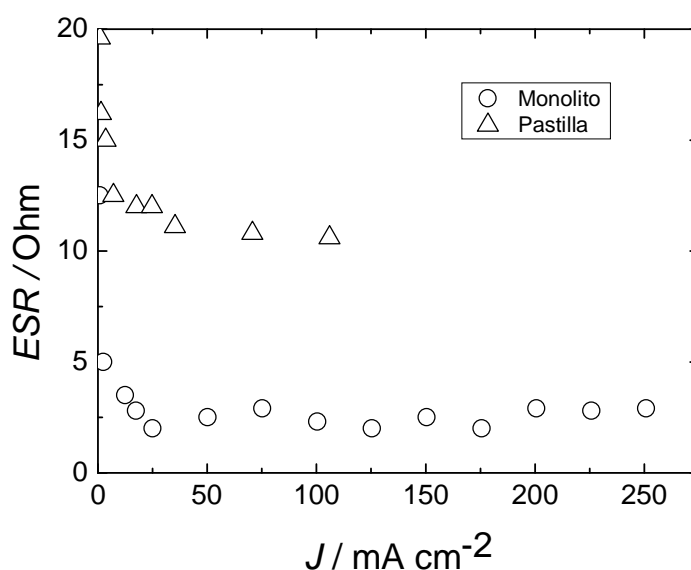
Figura 3.10. Capacidad específica del carbono frente a la densidad de corriente, para celdas con monolitos (círculos) y pastillas (triángulos).



A bajas densidades de corriente ( $1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), la capacidad específica del carbono es mayor cuando se utiliza monolito ( $150 \text{ F g}^{-1}$ ), que cuando se utiliza pastilla ( $123 \text{ F g}^{-1}$ ). Esto puede ser explicado en base a que la presencia de PVDF produce una disminución del área microporosa del carbono. Sin embargo, la disminución de la capacidad específica es de un 18% (de 150 a  $123 \text{ F g}^{-1}$ ), mientras que la disminución del área superficial es del 12% (de 1152 a  $1014 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Por tanto, además del efecto mencionado, debe de haber otro efecto que explique la disminución del 18%. Un porcentaje de las partículas de carbono pueden quedar embebidas en el PVDF, que como aislante que es, impide que la corriente eléctrica llegue a esas partículas de carbono y que, por tanto, no participan en los procesos electroquímicos. Si tenemos en cuenta el valor de capacidad específica y de las áreas superficiales medidas, la capacidad normalizada por unidad de área es de  $13 \mu\text{F cm}^{-2}$  para el monolito y  $12 \mu\text{F cm}^{-2}$  para la pastilla. Estos valores son similares a los reportados para otros carbones, entre  $15\text{-}20 \mu\text{F cm}^{-2}$ , cuando se utiliza KOH como electrolito <sup>[9,10,11,12]</sup>.

A altas densidades de corriente ( $> 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), la retención de la capacidad es ligeramente menor para la pastilla que para el monolito. Esto es debido a la mayor resistencia de la celda que tiene monolitos respecto a la constituida por pastillas.

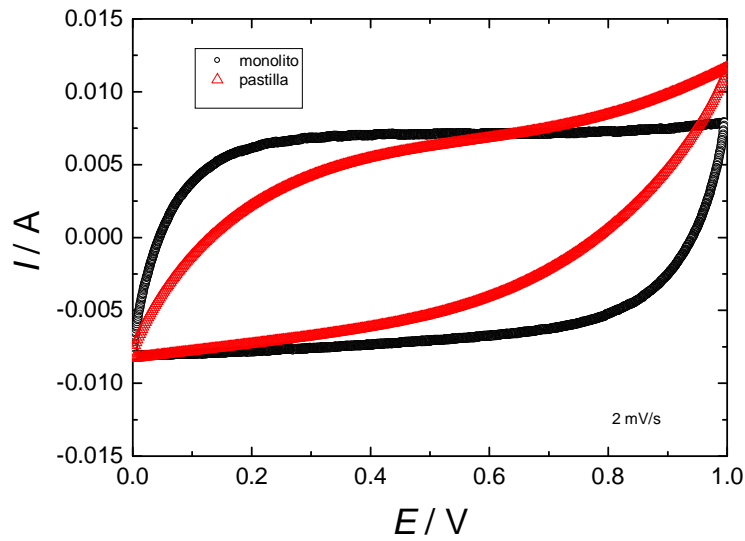
En la Figura 3.11, se representa la resistencia total de la celda (ESR) para las celdas con monolitos y con pastillas como electrodos. La ESR se ha calculado a partir de la ecuación  $E_1 = 2 \cdot I \cdot \text{ESR}$ , donde,  $I$ , es la intensidad de corriente y,  $E_1$ , es la caída de voltaje mostrada en la Figura 3.9. La resistencia ESR es menor en la celda que tiene monolitos que en la celda que tiene pastillas. La menor ESR de la celda con monolitos, explica la mayor retención de la capacidad de esa celda, lo que está de acuerdo con la tendencia observada por otros autores <sup>[13]</sup>.



*Figura 3.11. Resistencia de la celda (ESR) frente a la densidad de corriente, para las celdas con monolitos (círculos) y pastillas (triángulos).*

### 3.6.2. Medidas de voltametría cíclica.

Estas medidas se realizaron en celdas como las descritas anteriormente aplicando velocidades de barrido en el intervalo 1-20 mV s<sup>-1</sup>. A modo de ejemplo, se observa que la corriente capacitiva es ligeramente superior para la celda con monolitos que con pastillas (Figura 3.12). Lo que coincide con la mayor capacidad específica del monolito ya discutida. Los voltamogramas muestran una forma rectangular, que es característica de un mecanismo mayoritario de doble capa. El voltamograma de la celda con pastillas está más distorsionado, lo que es debido a la mayor resistencia de la celda, ESR (ver Figura 3.11).



*Figura 3.12. Voltamogramas obtenidos para la celda con monolitos y con pastillas. Velocidad de barrido de  $2\text{ mV s}^{-1}$ . Rango de potencial de 0-1V.*

### 3.6.3. Medidas en corriente alterna (medidas de impedancia).

Además de determinar la capacidad y la resistencia total de la celda, las medidas de impedancia han permitido evaluar las diferentes resistencias que contribuyen a la resistencia total de la celda (ESR). Como un ejemplo, en las Figuras 3.13 y 3.14, se muestran, en diferentes escalas, los espectros de impedancias de la celda que tiene monolitos de carbono. A altas frecuencias, se observa un arco de resistencia  $R_a$ , que está separado del origen por una resistencia,  $R_s$ . Esta resistencia,  $R_s$ , se asigna a la resistencia iónica del electrolito. La resistencia del arco,  $R_a$  se asigna a la resistencia del electrodo,  $R$ , y a la resistencia de contacto electrodo/colector,  $R_i$ , de tal manera que  $R_a = R + R_i$ . Los puntos experimentales inclinados  $45^\circ$  sobre el eje real  $Z'$  es la respuesta Warburg, respuesta que aparece como consecuencia de la porosidad del carbono <sup>[14,15,16,17]</sup>. Los puntos experimentales sobre la línea vertical constituyen la respuesta capacitiva del supercondensador.

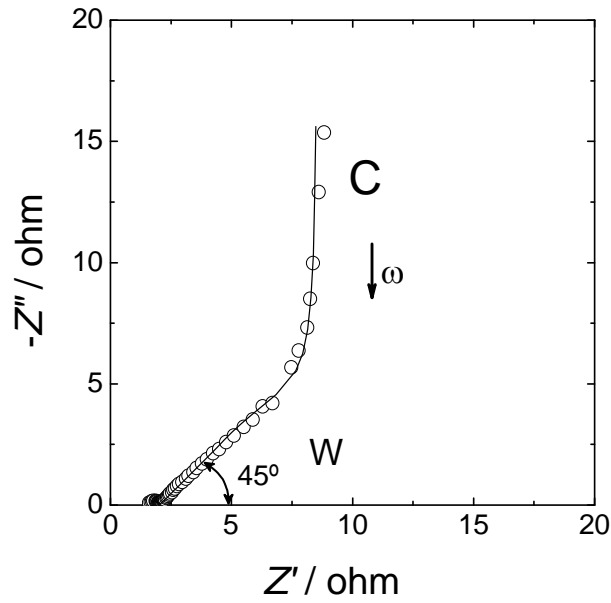


Figura 3.13. Espectro de impedancia experimental (círculos) y su mejor ajuste (línea) realizado con la ecuación (1). Los parámetros del ajuste son:

$R_s=1.4 \text{ ohm}$ ,  $R_a=0.6 \text{ ohm}$ ,  $B=5.3 \times 10^{-4} \text{ Ss}^{-0.7}$ ,  $n=0.70$ ,  $B_w=0.90 \text{ Ss}^{-0.5}$ , y  $C=6.5 \text{ F}$ .

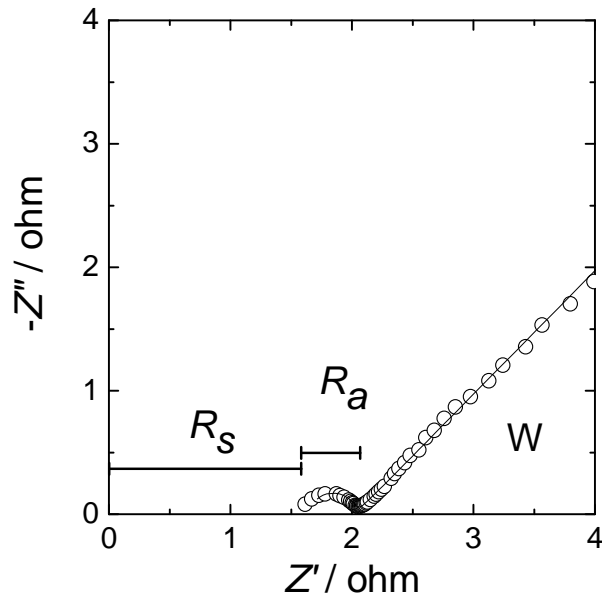


Figura 3.14. Ampliación del espectro de impedancias en la región de altas frecuencias (círculos). La línea muestra el mejor ajuste.

El circuito que se muestra en la Figura 3.15 tiene todos esos elementos, es decir,  $R_s$  y  $R_a$ ,  $W$  y  $C$ , además de un condensador universal, CPE, que permite explicar la presencia del arco en las Figuras 3.13 y 3.14.

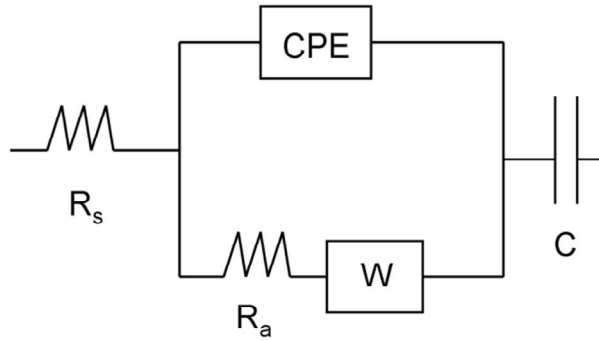


Figura 3.15. Circuito equivalente con todos los elementos.

Utilizando este circuito, se ha deducido la ecuación (3.1), que fue la utilizada para ajustar los puntos experimentales (círculos) a los calculados (línea continua).

$$Z = R_s + \frac{R_a + B_w^{-1}(i\omega)^{-0.5}}{1 + \frac{R_a + B_w^{-1}(i\omega)^{-0.5}}{B^{-1}(i\omega)^{-n}}} - \frac{i}{\omega C} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

En esta ecuación,  $Z$  es la impedancia compleja,  $R_s$  y  $R_a$  son las resistencias ya comentadas,  $B$  y  $n$  son dos parámetros asociados con el condensador universal CPE,  $B_w$  es el parámetro de Warburg que corresponde a un condensador universal con exponente  $n = 0.5$ ,  $C$  es la capacidad de la celda y  $\omega$  es la frecuencia angular ( $\omega = 2\pi f$ , donde  $f$  es la frecuencia en Hz).

En la Figura 3.16 se comparan los espectros de impedancia obtenidos para la celda que contiene monolitos (círculos) y pastillas (triángulos). Los valores obtenidos para  $R_s$  y  $R_a$  se comparan en la Tabla 3.2.

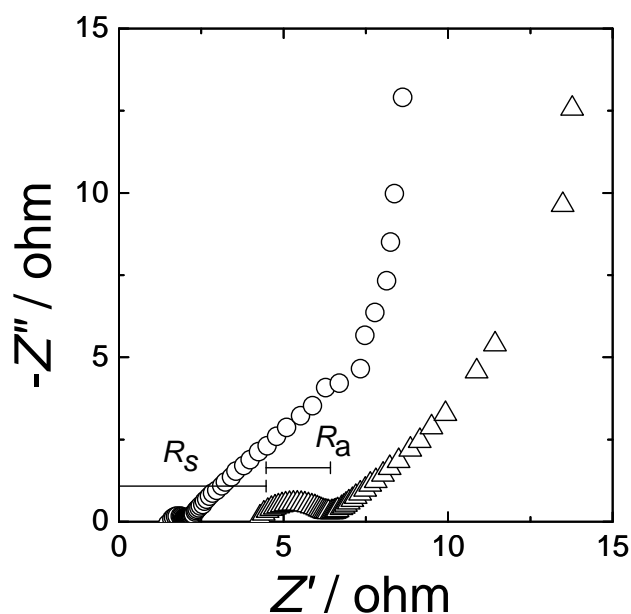


Figura 3.16. Espectros de impedancias de las celdas que tienen monolitos (círculos) y pastillas (triángulos).

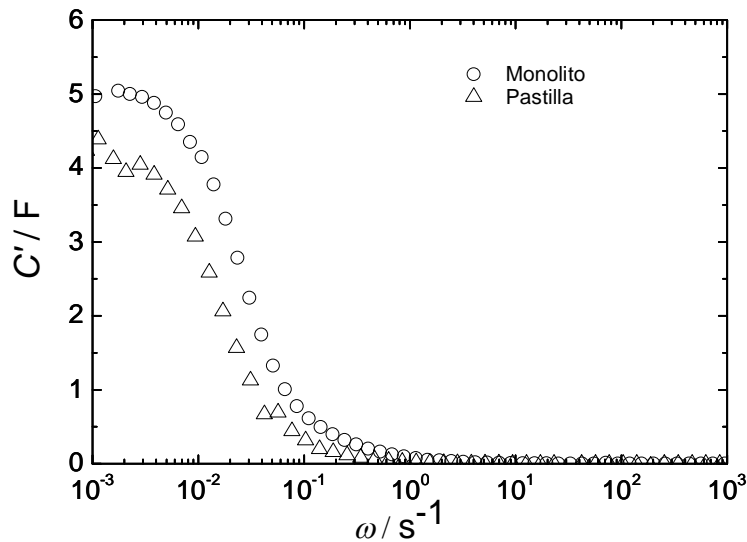
Tabla 3.2. Valores de las resistencias  $R_s$  (electrolito) y  $R_a$  (arco) para las celdas que tienen monolitos y pastillas como electrodos. La resistencia total, ESR, deducida de las medidas galvanostáticas, también se ha incluido.

Electrodo	$R_s$ / Ohm	$R_a$ / Ohm	ESR/ Ohm
Monolito	1.4	0.6	2.0
Pastilla	4.3	2.1	6.3

Tanto la resistencia  $R_s$ , atribuida al electrolito, como la resistencia del arco  $R_a$ , atribuida a la resistencia del contacto electrodo-colector más la resistencia del electrodo, son mayores en la celda que contiene pastillas que en la constituida por monolitos. El menor valor de  $R_s$  para la celda con monolitos sugiere que la presencia de canales, facilita el

movimiento de los iones del electrolito hasta la red porosa de las partículas de carbono. El menor valor de  $R_a$  para la celda con monolitos está de acuerdo con la mayor conductividad eléctrica del monolito comparado con la pastilla. El valor de la resistencia total,  $R_s + R_a$ , coincide prácticamente con los valores de ESR deducidos de las medidas en corriente continua. La resistencia total,  $R_s + R_a$ , también es mayor para la celda con pastillas, que para la celda con monolitos.

En la Figura 3.17, se ha representado la parte real de la capacidad,  $C'$ , en función de la frecuencia angular,  $\omega$ . El valor de la capacidad de la celda,  $C$ , se determina como el valor de  $C'$ , cuando  $\omega \rightarrow 0$ . La celda con pastillas (triángulos) muestra una capacidad menor que la celda con monolitos (círculos), confirmando lo observado en las medidas galvanostáticas. Además, los valores de capacidad determinados por medidas galvanostáticas y de impedancia son prácticamente iguales.



*Figura 3.17. Parte real de la capacidad en función de la frecuencia angular para las celdas con monolitos (círculos) y con pastillas (triángulos).*

En la Figura 3.18, se ha representado la parte imaginaria de la capacidad ( $C''$ ) en función de la frecuencia angular ( $\omega$ ) para las celdas con monolitos y con pastillas. Se observa un pico a una frecuencia  $\omega_{\max}$ , que difiere para las dos configuraciones de celda. El tiempo de relajación ó tiempo de respuesta, que es el tiempo mínimo en el que se puede cargar o descargar la celda, se calcula como  $\tau = 1 / \omega_{\max}$ . Este tiempo es menor

en la celda con monolitos ( $\tau = 41s$ ) que con pastillas ( $\tau = 68s$ ). Por tanto, la celda con monolitos tiene una respuesta más rápida que la celda con pastillas.

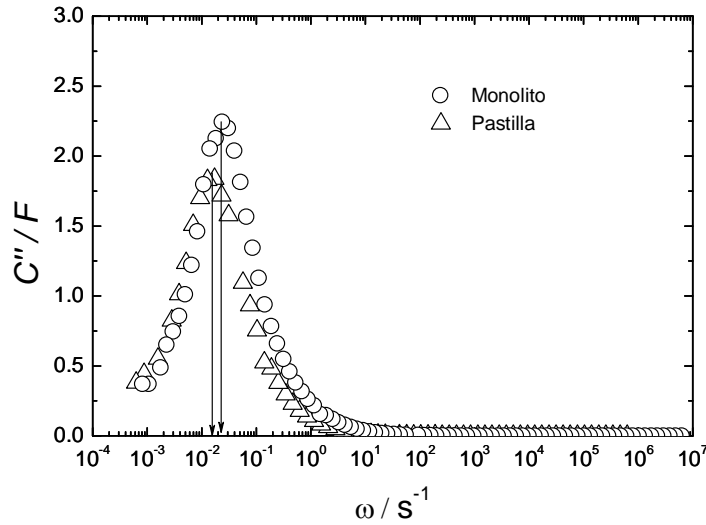


Figura 3.18. Parte imaginaria de la capacidad en función de la frecuencia angular para celdas con pastillas (triángulos) y con monolitos (círculos).

#### 3.6.4. Representación de Ragone

En la Figura 3.19, se muestra el plot de Ragone para las celdas con ambas configuraciones. A partir de los valores de capacidad, ( $C$ ), del intervalo de potencial en la descarga, ( $E_2$ ), y del tiempo de descarga, ( $t_d$ ), se ha estimado la energía específica,  $W_{esp}$ , y la potencia específica,  $P_{esp}$ .

La energía específica:

$$W_{esp} = \frac{1}{2} C E_2^2 / 2m_e \quad (\text{Ec. 3.2})$$

donde, la masa considerada es la masa de los dos electrodos en la celda, es decir la masa de los dos monolitos o de las dos pastillas.

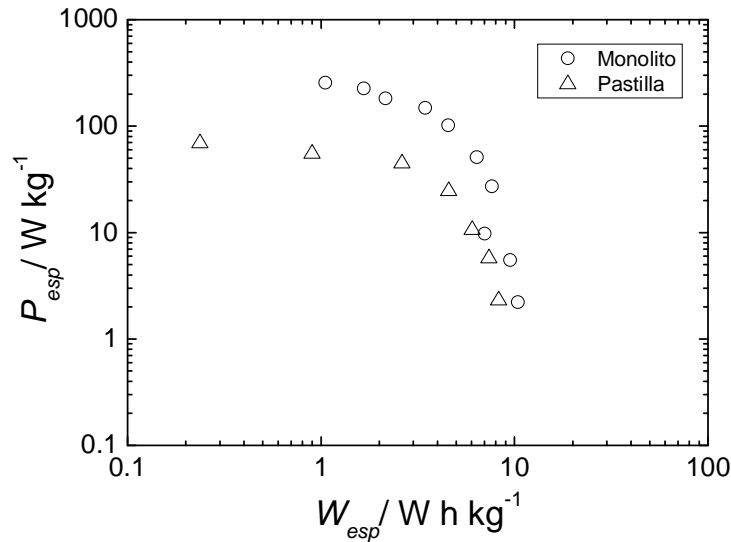
La potencia específica:

$$P_{esp} = W_{esp} / t_d \quad (\text{Ec. 3.3})$$

La Figura 3.19, muestra que la energía es prácticamente igual para las dos celdas y alcanza un valor de  $10 \text{ W h kg}^{-1}$ . Sin embargo, la potencia específica es



aproximadamente 5 veces superior para la celda con monolitos ( $300 \text{ W kg}^{-1}$ ) que para la celda con pastillas ( $60 \text{ W kg}^{-1}$ ). Esto es debido a la menor resistencia, ESR, de la primera celda. La mayor potencia observada para la celda con monolitos también está de acuerdo con el menor tiempo de respuesta de esa celda, tal y como ya hemos comentado.



*Figura 3.19. Potencia específica frente energía específica para las celdas con monolitos (círculos) y pastillas (triángulos).*

### 3.7. Conclusiones.

Como conclusiones particulares de este capítulo, se destacan las siguientes:

- La capacidad específica del carbono es mayor cuando se utilizan monolitos que pastillas compactadas. Esto se explica en base a: i) Una cierta cantidad de los microporos del carbono quedan bloqueados por el polímero PVDF que actúa como aglomerante y ii) Algunas partículas del material de carbono quedan totalmente embebidas en el PVDF, no siendo accesibles al electrolito y, por tanto, no contribuyendo en la capacidad.
- El material de carbono alcanza una mayor conductividad eléctrica en la configuración monolítica que cuando se encuentra en forma de pastilla. Esto es debido a que las

partículas están sinterizadas o soldadas en el monolito y simplemente aglomeradas en la pastilla.

- La buena retención de la capacidad de la celda cuando se utilizan monolitos como electrodos es debida a la menor resistencia de la celda: i) la resistencia del electrolito es menor debido a la presencia de canales en el monolito y ii) la resistencia del monolito y la resistencia del contacto electrodo/colector es menor.
- El tiempo de respuesta de la celda es menor cuando se utilizan monolitos de carbono como electrodos. Esto significa que la carga y la descarga son más rápidas.
- En resumen, los monolitos de carbono dan mejor respuesta como electrodos que las pastillas compactadas con la misma cantidad de carbono.

- [1] S. J. Gregg, KSW. Sing. “*Adsorption, Surface Area and Porosity*”. Academic Press, New York , 1982, p.p. 94.
- [2] N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko. *Carbon*, 36 (1998) 1459.
- [3] F. Stoeckli. “*Porosity in Carbons-Characterization and Applications*”. Ed. J. W. Patrick, Edward Arnold, Londres, 1995.
- [4] E. Fernández, D. Hugi-Cleary, V. López-Ramón, F. Stoeckli. *Langmuir*, 19 (2003) 9719.
- [5] T. A. Centeno, F. Stoeckli. *Carbon*, 48 (2010) 2478.
- [6] F. Stoeckli, A. Lavanchy. *Carbon*, 38 (2000) 475.
- [7] F. Stoeckli, T. A. Centeno. *Carbon*, 35 (1997)1097.
- [8] M. V. Lopez-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín. *Carbon*, 37 (1999) 1215.
- [9] H. Shi. *Electrochim. Acta*, 41 (1996) 1633.
- [10] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak. *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1197.
- [11] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Beguin. *Carbon*, 44 (2006) 2498.
- [12] G. Lota, T. A. Centeno, E. Frackowiak, F. Stoeckli. *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2210.
- [13] J. Sanchez-González, F. Stoeckli, T. A. Centeno. *J. Electroanal. Chem.* , 657 (2011) 176.
- [14] P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque. *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A292.
- [15] F. Pico, C. Pecharroman, A. Ansón, M. T. Martínez, J. M. Rojo. *J. Electrochem. Soc.*, 154 (6) (2007) A579.
- [16] N.- L. Wu, S. Y. Wang. *J. Power Sources*, 110 (2002) 233.
- [17] A. Garcia-Gomez, P. Miles, T.A. Centeno, J.M.Rojo. *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 8539.



**CAPITULO 4. EFCTO DE LA ALTURA DEL  
MONOLITO EN LA RESPUESTA ELECTRICA  
COMO ELECTRODO.**



#### **4. EFECTO DE LA ALTURA DEL MONOLITO EN LA RESPUESTA ELÉCTRICA COMO ELECTRODO.**

En el capítulo anterior se ha mostrado que la respuesta electroquímica de los monolitos de carbono es muy superior a la de las pastillas compactadas. En este capítulo, se aborda el estudio del carácter tridimensional de los monolitos, es decir, de la altura de los monolitos en relación a su funcionamiento como electrodos de un supercondensador.

##### **4.1. Caracterización textural.**

En el Capítulo 3 se ha descrito las características de la estructura porosa del monolito de partida, que se encuentran resumidas en la Tabla 3.1. Brevemente, el material de carbono es un sólido con una microporosidad muy desarrollada y sin una contribución apreciable de poros mayores que 2 nm. El monolito de carbono tiene un volumen de microporos de  $0.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , con una distribución de tamaños de microporo muy estrecha y un tamaño medio de 0.73 nm. La superficie específica total estimada por distintas técnicas alcanza los  $1086 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A pesar de tratarse de una estructura porosa fundamentalmente constituida por poros muy estrechos, no se han detectado constricciones a la entrada de los mismos por lo que puede considerarse que la red de poros es totalmente accesible al electrolito.

##### **4.2. Caracterización electroquímica.**

Con el fin de conocer el efecto de la altura del monolito sobre el funcionamiento del mismo como electrodo, se han utilizado monolitos de partida con diferentes alturas nominales: 1, 2, 3, 4 y 5 mm. Los monolitos fueron ensamblados en celdas de dos electrodos, tipo Swagelok, con colectores de corriente de tántalo, papel separador entre los dos electrodos y rejillas de tántalo para mejorar el contacto eléctrico entre los monolitos y el colector de corriente. En todos los experimentos se intentó aplicar la misma presión al cerrar las celdas, ya que esta presión afecta a la resistencia de contacto electrodo/colector y, por tanto, a la resistencia total de la celda. Como electrolito se utilizó KOH 1 M en todos los casos.

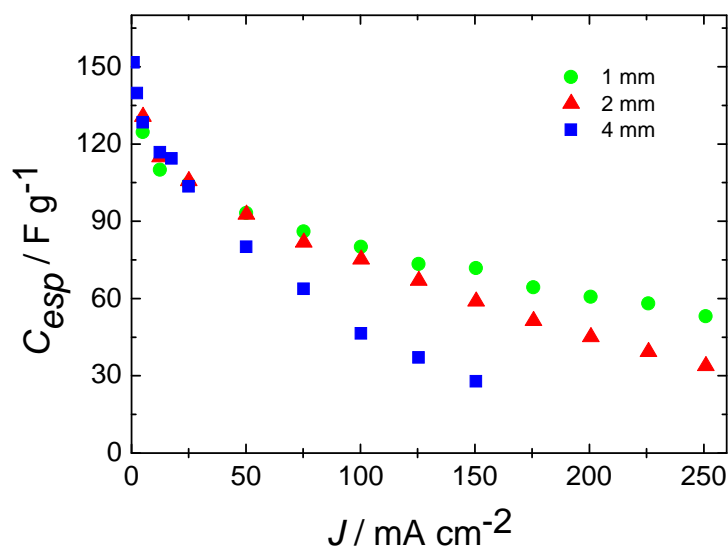
Se realizaron medidas galvanostáticas de carga y descarga (DC) a densidades de corriente entre 1 y 250 mA cm<sup>-2</sup> ó 1 y 6 A g<sup>-1</sup>, y en un rango de voltaje de 0-1V.

Información complementaria de gran interés fue obtenida a partir de medidas de impedancia (AC) utilizando una señal de amplitud de 15 mV, en un rango de frecuencia desde 0.1 mHz hasta 100 kHz.

#### 4.2.1. Medidas galvanostáticas. Capacidad específica vs densidad de corriente.

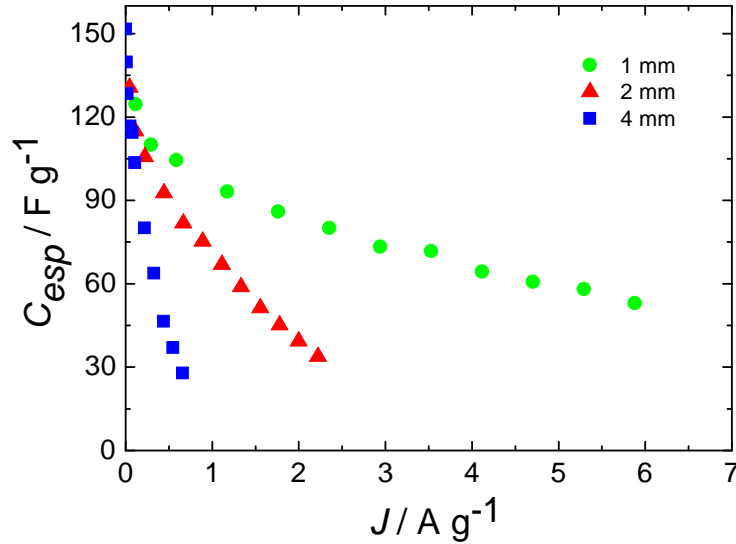
Las medidas galvanostáticas permitieron determinar la capacidad de la celda, y a partir de ésta, se estimó la capacidad específica del carbono en el monolito. También se determinó la resistencia total de la celda.

En las Figuras 4.1 y 4.2, se representa la dependencia de la capacidad específica del carbono frente a la densidad de corriente, en mA cm<sup>-2</sup> y A g<sup>-1</sup>, para los monolitos de tres alturas: 1, 2 y 4 mm. La densidad de corriente en mA cm<sup>-2</sup> es la intensidad de corriente que se aplica dividida por el área geométrica del carbono (0.398 cm<sup>2</sup>) en la superficie circular del monolito. La corriente en A g<sup>-1</sup>, es la intensidad de corriente dividida por la masa del monolito en un electrodo.





*Figura 4.1. Capacidad específica frente a densidad de corriente, en  $\text{mA cm}^{-2}$ , para monolitos de altura: 1 mm (círculos verdes), 2 mm (triángulos rojos) y 4 mm (cuadrados azules).*

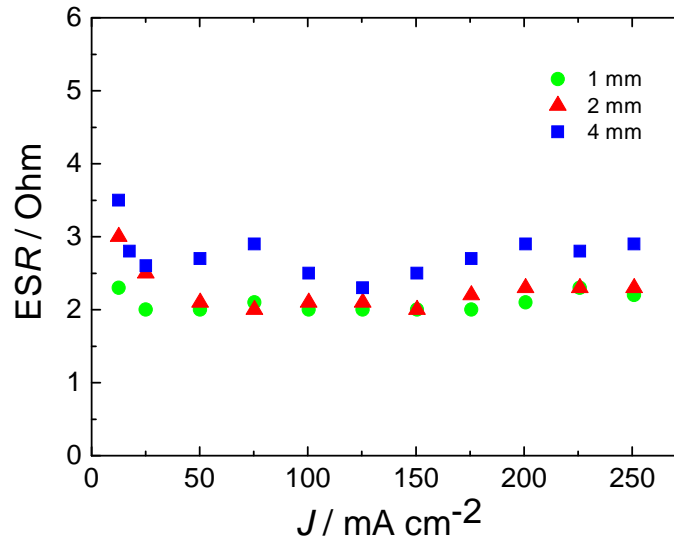


*Figura 4.2. Capacidad específica frente a la corriente, en  $\text{A g}^{-1}$ , para los monolitos de altura: 1 mm (círculos verdes), 2 mm (triángulos rojos) y 4 mm (cuadrados azules).*

En las dos figuras se observa que a bajas densidades de corriente ( $1 \text{ mA cm}^{-2}$  ó  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ ), la capacidad específica es la misma para los tres monolitos y tiene un valor de  $150 \text{ F g}^{-1}$ . Teniendo en cuenta este valor y el valor de superficie específica total  $S_{\text{total}} = 1086 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , la capacidad normalizada por área ( $C/S_{\text{total}}$ ) es de  $14 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$  en KOH. Este valor está de acuerdo con los valores publicados para otros materiales de carbono ( $15\text{-}20 \text{ } \mu\text{F cm}^{-2}$ ) [1,2,3,4].

A mayores densidades de corriente ( $> 1 \text{ mA cm}^{-2}$  ó  $0.1 \text{ A g}^{-1}$ ), la capacidad específica disminuye debido a la resistencia total de la celda (ESR). Se observa que la disminución de la capacidad es más importante cuanto mayor es la altura del monolito. Esto es debido a que, como ilustra la Figura 4.3, la resistencia ESR se incrementa notablemente cuando la altura del monolito aumenta entre 1 y 4 mm. Como la resistencia total, ESR, es debida a la resistencia del electrolito, la resistencia de los monolitos y la resistencia

de contacto colector/monolito, más adelante se analizará cual de estas resistencias contribuye más a la resistencia total ESR.

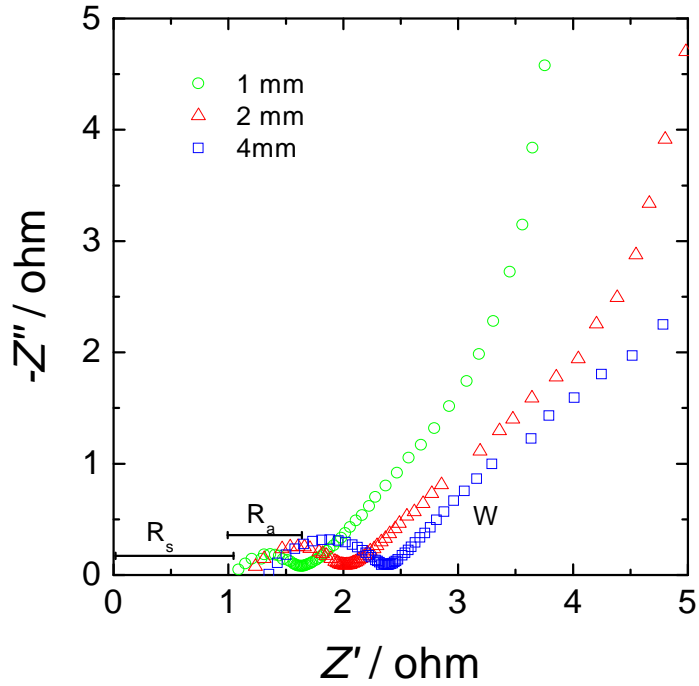


*Figura 4.3. Resistencia total de la celda frente a densidad de corriente para los monolitos de altura: 1mm (círculos verdes), 2mm (triángulos rojos) y 4mm (cuadrados azules).*

#### 4.2.2. Medidas de impedancia. Capacidades y resistencias de las celdas.

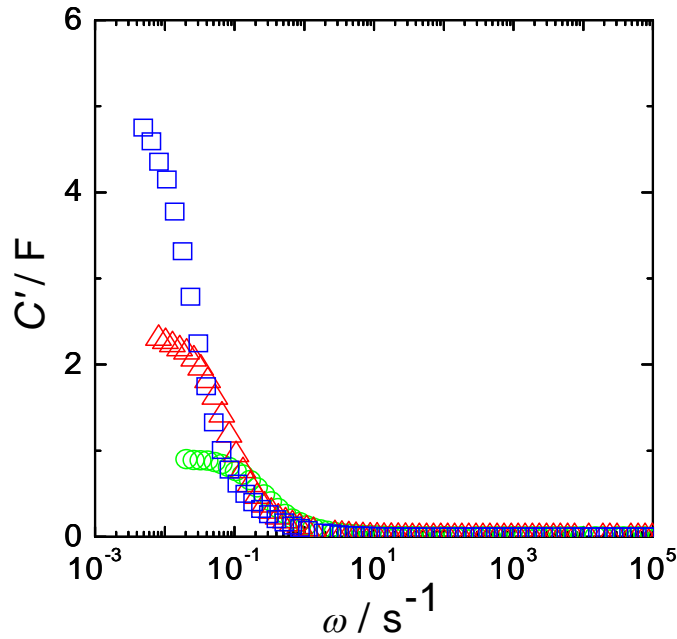
En la Figura 4.5, se muestran los espectros de impedancia obtenidos para las celdas con monolitos de altura 1, 2 y 4 mm. Se observa que la resistencia debida al electrolito,  $R_s$  [5,6,7,8] y la resistencia debida al arco,  $R_a$ , aumentan con la altura del monolito.

La resistencia total,  $R_s + R_a$ , tal y como ha sido discutido en el capítulo anterior, coincide con la intersección del arco con la línea inclinada debida a la respuesta de Warburg [9,10,11,12]. A medida que aumenta la altura del monolito, la resistencia total se incrementa progresivamente.



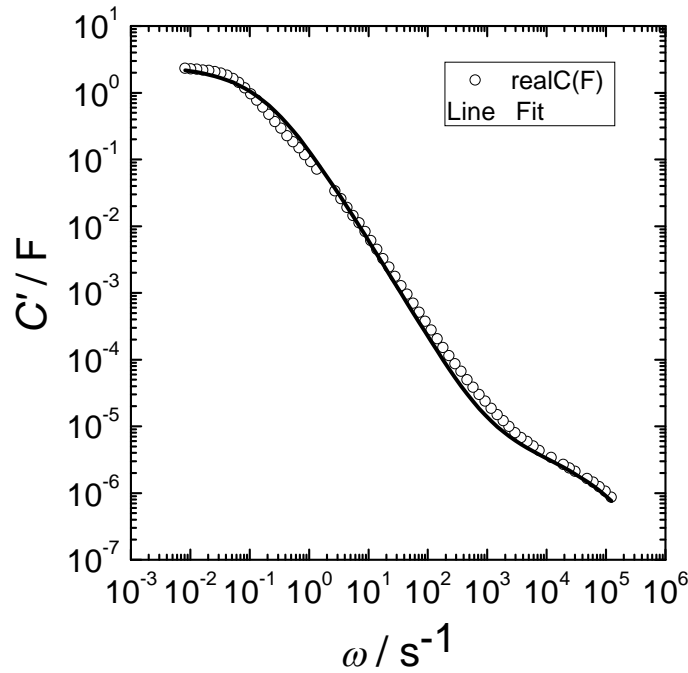
*Figura 4.5. Espectros de impedancia experimental para las celdas con monolitos de distintas alturas. Círculos verdes, triángulos rojos y cuadrados azules son para los monolitos de 1, 2 y 4 mm de altura.*

Como  $C = 1/i\omega Z$ , donde  $C$  y  $Z$  son las magnitudes complejas  $C = C' + iC''$  y  $Z = Z' - iZ''$ , a partir de los valores experimentales de  $Z'$  y  $Z''$ , se han calculado  $C'$  y  $C''$  para cada frecuencia. Esto nos ha permitido representar la parte real de la capacidad,  $C'$ , frente a la frecuencia angular,  $\omega$  (Figura 4.6). Cuando  $\omega \rightarrow 0$  se observa un plató, cuyo valor es la capacidad de la celda,  $C$ .



*Figura 4.6. Parte real de la capacidad frente a la frecuencia angular, para las celdas con monolitos de 1 mm (círculos verdes), 2 mm (triángulos rojos) y 4 mm (cuadrados azules) de altura.*

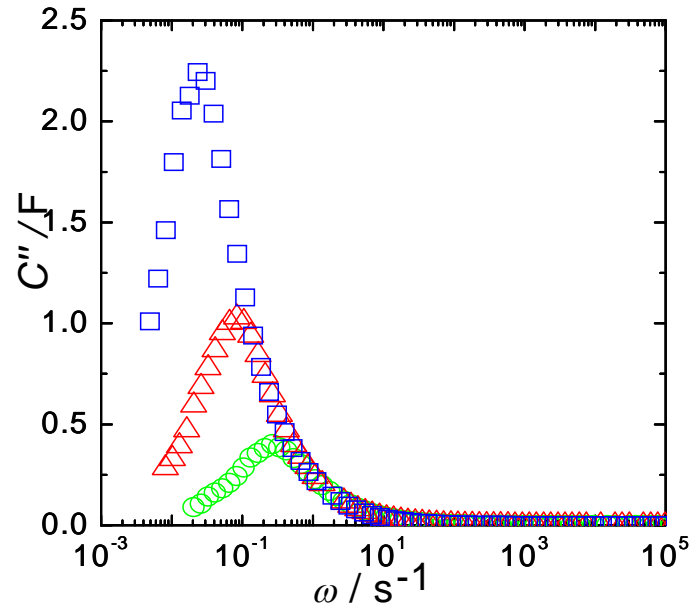
Paralelamente, se ha determinado el valor del plató, es decir la capacidad de la celda, mediante el ajuste de los puntos experimentales. Utilizando el circuito equivalente del Capítulo 3 y la ecuación (3.1), se ha deducido la expresión de  $C'(\omega)$  y de  $C''(\omega)$ . Los valores experimentales de  $C'(\omega)$  se han ajustado (Figura 4.7), y se ha evaluado la capacidad  $C$ , para las celdas con monolitos de diferente altura. Los valores obtenidos coinciden prácticamente con las capacidades deducidas de las medidas galvanostáticas a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  (Tabla 4.1). A altas frecuencias ( $\omega \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$ ) se observa otro plató, que se corresponde con el arco del espectro de impedancias. Esta capacidad es muy pequeña, aproximadamente 6 órdenes de magnitud menor que la capacidad de la celda,  $C$ .



*Figura 4.7. Parte real de la capacidad frente a la frecuencia angular (círculos) y el mejor ajuste (línea continua) para la celda con monolitos de 2 mm de altura.*

*Parámetros del ajuste:  $R_s=1.3$  ohm,  $R_a=0.65$  ohm,  $B=4.3 \times 10^{-4} \text{ Ss}^{-0.7}$ ,  $n=0.70$ ,  $B_W=0.88 \text{ Ss}^{-0.5}$ , y  $C=2.8 \text{ F}$ .*

Representando la parte imaginaria de la capacidad,  $C''$ , frente a la frecuencia,  $\omega$ , se obtiene un pico que es característico de la relajación del condensador (Figura 4.8). La posición de este pico se desplaza hacia mayores frecuencias a medida que disminuye la altura del monolito. Como la constante de tiempo, tiempo de relajación o tiempo de respuesta de la celda, es  $\tau = 1 / \omega_{\text{máx}}$ , siendo  $\omega_{\text{máx}}$  la frecuencia en el máximo del pico, se constata que  $\tau$  disminuye a medida que disminuye la altura del monolito (Tabla 4.1). Esto significa que la carga y la descarga de las celdas se hace más rápida al utilizar monolitos de menor altura.



*Figura 4.8. Parte imaginaria de la capacidad, frente a la frecuencia angular para las celdas con monolitos de 1 mm (círculos verdes), 2 mm (triángulos rojos) y 4mm (cuadrados azules) de altura.*

En la Figura 4.9, se muestra a modo de ejemplo el ajuste de  $C''$  vs  $\omega$  para la celda con monolitos de 2 mm. La forma de la curva cambia notablemente respecto de la observada en la Figura 4.8 porque las dos escalas en la Figura 4.9 son logarítmicas. Se constata que el ajuste que se obtiene (línea continua) es bastante bueno. No se observa un segundo pico a altas frecuencias ( $\omega \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$ ), asociado con la capacidad del arco de impedancias, porque esta capacidad es muy pequeña comparada con la capacidad de la celda.

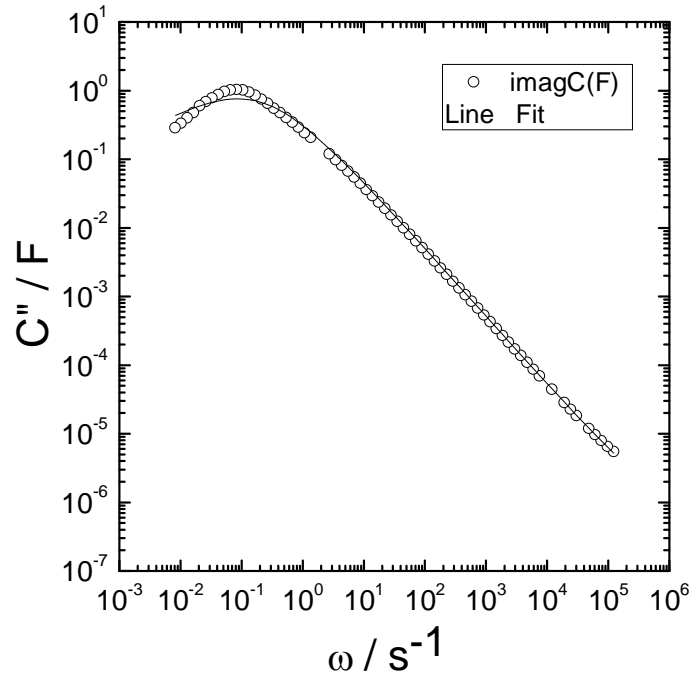


Figura 4.9. Parte imaginaria de la capacidad frente a la frecuencia angular (círculos) y el mejor ajuste (línea continua) para la celda con monolitos de 2 mm de altura.

Parámetros del ajuste:  $R_s=1.3$  ohm,  $R_a=0.65$  ohm,  $B=4.3 \times 10^{-4} \text{ Ss}^{-0.7}$ ,  $n=0.70$ ,  $B_W=0.88 \text{ Ss}^{-0.5}$ , y  $C=2.8$  F.

#### 4.3. Comparación de resultados obtenidos por medidas AC y DC.

En la Tabla 4.1, se muestran los valores obtenidos a partir de las medidas en corriente alterna y continua. Las alturas h-nominal y h-real, se refieren a las alturas de los monolitos de carbono, m es la masa de carbono en los monolitos, R es la resistencia de los monolitos,  $R_s$  es la resistencia debida al electrolito,  $R_a$  es la resistencia del arco y  $R_i$  es la resistencia de contacto monolito/colector calculada como  $R_i = R_a - R$ . ESR es la resistencia total deducida de medidas DC.  $C_1$  es la capacidad medida a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  y C es la capacidad deducida de las medidas AC.  $\tau$ , es el tiempo de respuesta de la celda.

*Tabla 4.1. Comparativa de los resultados obtenidos por medidas en corriente continua y corriente alterna.*

Monolitos				Celda Supercondensador						
<i>h</i> - nominal (mm)	<i>h</i> -real (mm)	Masa de Carbono <i>m</i> (mg)	<i>R</i> (ohm)	<i>R<sub>s</sub></i> (ohm)	<i>R<sub>a</sub></i> (ohm)	<i>R<sub>i</sub></i> (ohm)	<i>ESR</i> (ohm)	<i>C<sub>1</sub></i> (F)	<i>C</i> (F)	<i>τ</i> (s)
1	0.9	17	0.03	1.2	0.53	0.50	1.9	1.3	1.2	3.8
2	1.9	42	0.07	1.3	0.65	0.58	2.0	2.9	2.8	12
3	2.9	76	0.11	1.3	0.6	0.49	3.3	4.7	4.6	26
4	3.9	91	0.15	1.4	0.6	0.45	2.4	6.9	6.5	41
5	5.0	118	0.19	1.45	0.65	0.46	2.5	8.7	8.5	62

Comparando la suma de  $R_s + R_a$ , medidas en corriente alterna, con ESR estimada en corriente continua, se observa que son muy parecidas. Esto indica que  $ESR \approx R_s + R_a$ . Al incrementarse la altura del monolito,  $R_s$  y  $R$  aumentan así como ESR. Del mismo modo, la capacidad de la celda,  $C_1$  ó  $C$ , y el tiempo de relajación,  $\tau$ , también aumentan con la altura de los monolitos. Los valores de  $C_1$  son muy cercanos a  $C$ , prácticamente coincidentes.

#### 4.3.1. Dependencia de la capacidad de la celda con la altura del monolito.

En la Figura 4.10 se ha representado la capacidad de la celda,  $C_1$ , frente a la altura de los monolitos,  $h$ , que actúan como electrodos. Se observa una clara relación lineal entre ambos parámetros de forma que la capacidad aumenta según la ecuación  $C_1 = (1.73 \pm 0.05) \cdot h$ . Esto es consecuencia directa del incremento de superficie específica del electrodo al aumentar la altura y, por tanto, al aumentar la masa del electrodo ( $m$ ). Tal y como se constata en la Figura 4.11, el incremento de esta última sigue la expresión  $m = 26 \cdot h$



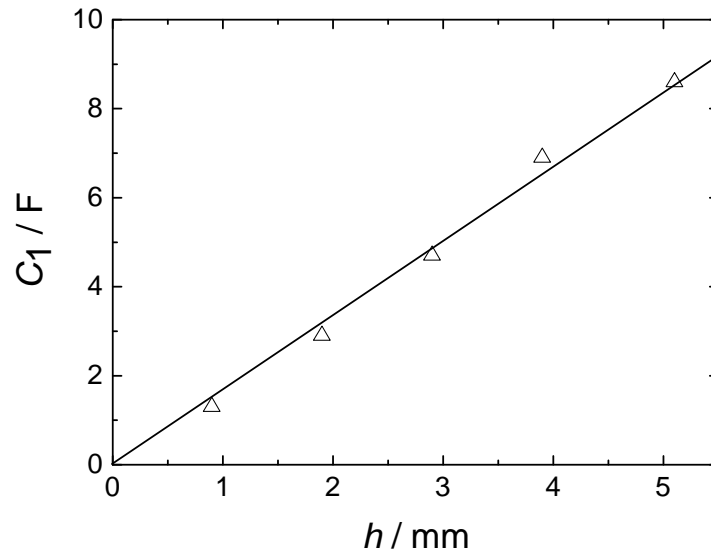


Figura 4.10. Capacidad de la celda frente a la altura de los monolitos. La recta es el mejor ajuste:  $C_1 = (1.73 \pm 0.05) \cdot h$

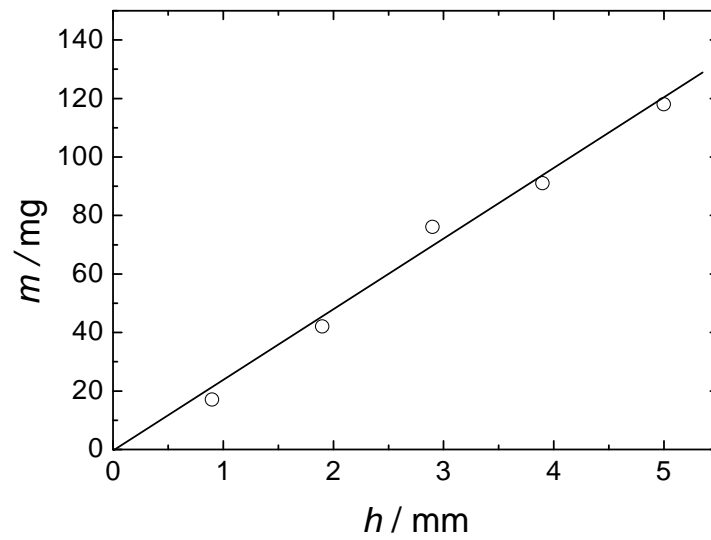


Figura 4.11. Masa de los monolitos frente a su altura. La recta es el mejor ajuste:  $m = (26 \pm 1) \cdot h$

#### 4.3.2. Dependencia de la resistencia de contacto monolito/colector con la altura del monolito.

La resistencia de contacto monolito/colector,  $R_i$ , (su cálculo se describió anteriormente) es prácticamente constante (Figura 4.12). La ecuación del ajuste,  $R_i = (0.54 \pm 0.05) + (-0.01 \pm 0.01) \cdot h$ , confirma una pendiente 0 dentro del error experimental. El valor constante se explica porque en el montaje de las celdas hemos aplicado la misma fuerza de torque (o de giro) en todos los casos.

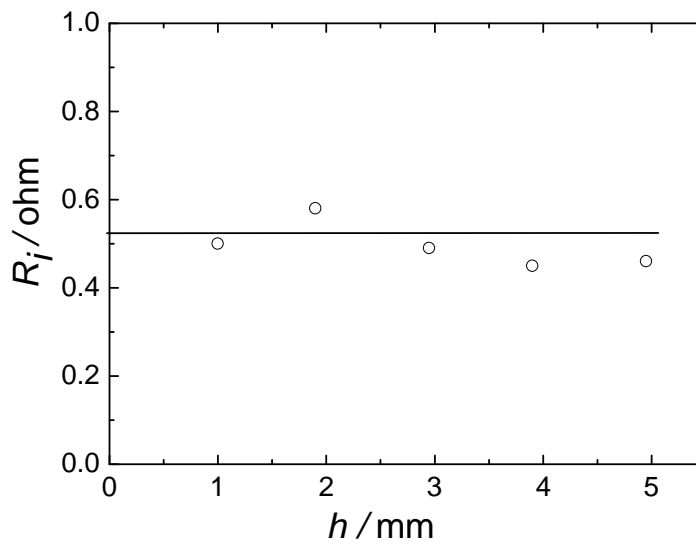


Figura 4.12. Resistencia de contacto electrodo-colector frente a la altura de los monolitos. La recta es el mejor ajuste:  $R_i = (0.54 \pm 0.05) + (-0.01 \pm 0.01) \cdot h$ .

#### 4.3.3 Dependencia de la resistencia del monolito con la altura del monolito.

Con la representación de la resistencia de cada monolito,  $R$ , en función de la altura,  $h$  (Figura 4.13) se constata que la  $R$  aumenta linealmente con  $h$ , de acuerdo a la expresión  $R = (0.0385 \pm 0.0005) \cdot h$ . El bajo valor de la pendiente indica que la resistencia del monolito contribuye muy poco a la resistencia total de la celda, ya que  $ESR = R_s + R_a = R_s + R + R_i$ . Además, como  $R_a = R + R_i$ , y  $R_i(h)$  tiene un valor constante, la pendiente de  $R_a(h)$  tiene que ser igual que la pendiente de  $R(h)$ .

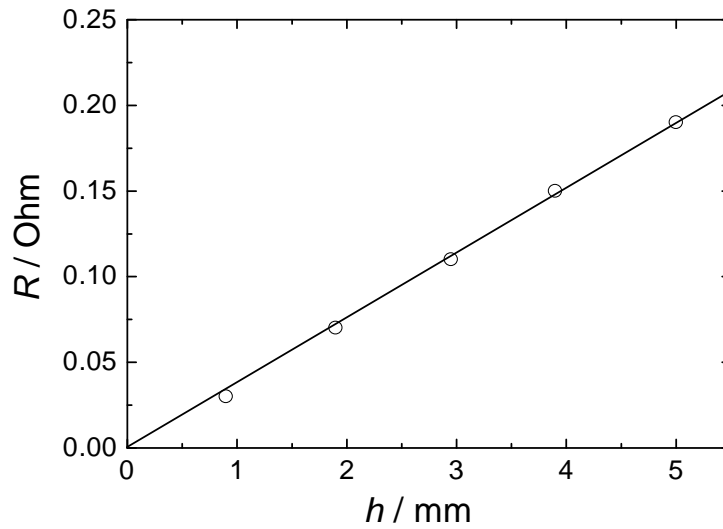


Figura 4.13. Resistencia del monolito frente a su altura. La recta es el mejor ajuste:

$$R = 0.0385 \pm 0.0005 \cdot h.$$

#### 4.3.4. Dependencia de la resistencia del electrolito con la altura del monolito.

La resistencia del electrolito  $R_s$  aumenta proporcionalmente con la altura del monolito, según la ecuación:  $R_s = (1.21 \pm 0.03) + (0.047 \pm 0.009) \cdot h$  (Figura 4.14). Dicho incremento se explica porque el volumen del electrolito en la celda aumenta al aumentar la altura del monolito. La mayor pendiente encontrada para  $R_s(h)$ , comparada con  $R(h)$ , indica que  $R_s$  es la resistencia que más varía en función de la altura del monolito. La recta  $R_s(h)$  no pasa por el origen para  $h = 0$ , esto se debe a que hay una resistencia de la celda de medida de, aproximadamente, 1.2 Ohm.

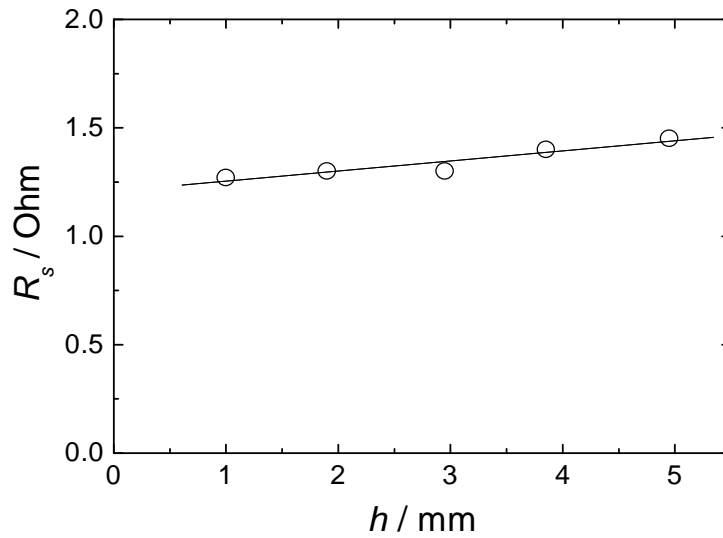


Figura 4.14. Resistencia del electrolito frente a la altura de los monolitos. La recta es el mejor ajuste:  $R_s = (1.21 \pm 0.03) + (0.047 \pm 0.009) \cdot h$ .

#### 4.3.5. Dependencia de la resistencia total de la celda con la altura del monolito.

Tal y como se refleja en la Figura 4.15, la resistencia total del dispositivo,  $R_s + R_a$ , o  $R_s + R + R_i$ , aumenta linealmente con la altura de los monolitos siguiendo la ecuación  $R_s + R_a = (1.67 \pm 0.04) + (0.08 \pm 0.01) \cdot h$ . Como  $R_i$  tiene un valor constante, la pendiente experimental de  $0.08 \pm 0.01 \text{ Ohm mm}^{-1}$  coincide con la suma de las pendientes de  $R(h)$  y  $R_s(h)$ , es decir de  $0.0385 \pm 0.0005$  y más  $0.047 \pm 0.009 \text{ Ohm mm}^{-1}$ .

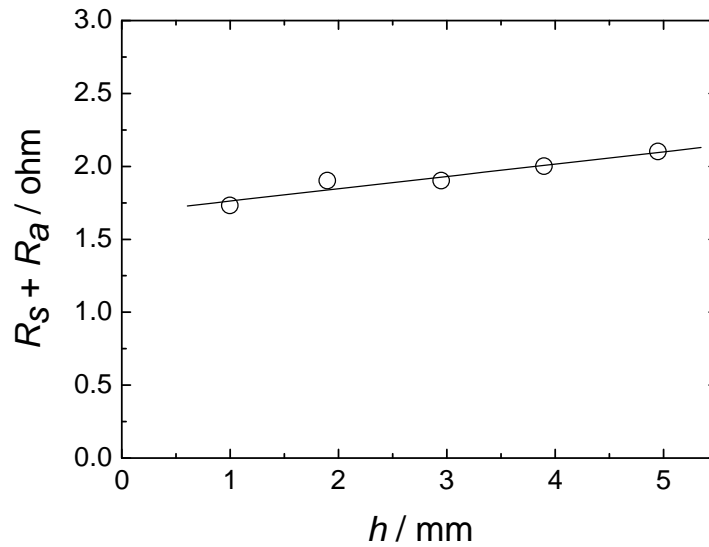
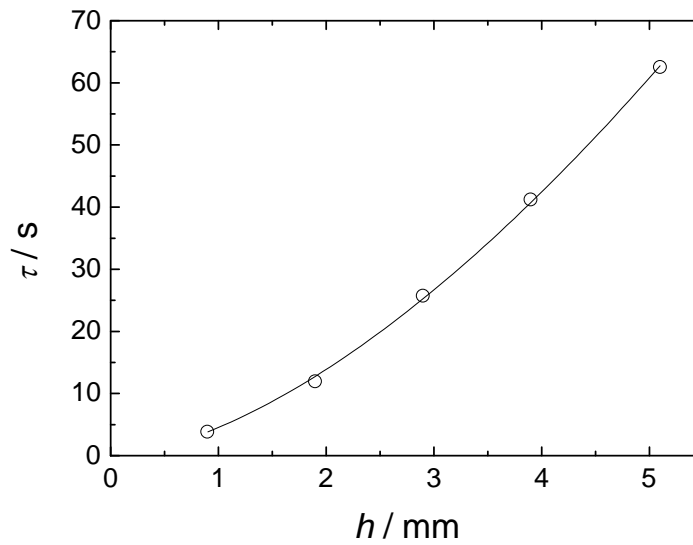


Figura 4.15. Resistencia total de la celda frente a la altura de los monolitos. La recta es el mejor ajuste:  $R_s + R_a = (1.67 \pm 0.04) + (0.08 \pm 0.01) \cdot h$

#### 4.3.6. Dependencia del tiempo de respuesta de la celda con la altura del monolito.

La Figura 4.16 ilustra que  $\tau$  aumenta al aumentar  $h$ , es decir, la celda se carga y se descarga más lentamente a medida que aumenta la altura del monolito. La constante de tiempo varía de acuerdo a la ecuación  $\tau = (4.5 \pm 0.2) h^{(1.61 \pm 0.03)}$ . Es interesante destacar que a diferencia de las dependencias lineales encontradas para la capacidad,  $C_1$ , y para las resistencias  $R_s$  y  $R$ , el tiempo de respuesta varía de manera potencial con la altura del monolito.



*Figura 4.16. Tiempo de respuesta de la celda frente a la altura de los monolitos. Los círculos son los valores experimentales. La línea continua es el mejor ajuste con la función potencial.  $\tau = a \cdot h^b$ , con  $a = 4.5 \pm 0.2$  y  $b = 1.61 \pm 0.03$ .*

#### 4.4 Conclusiones

En este capítulo se han estudiado como electrodos monolitos de carbono de forma cilíndrica con paredes y canales orientados a lo largo del eje del cilindro. Concretamente, se ha analizado la relación entre la altura de los monolitos y diferentes magnitudes electroquímicas: la capacidad de la celda y la capacidad específica del carbón, resistencia total y las resistencias debidas al electrolito, monolito y contacto monolito/colector, así como el tiempo de respuesta de la celda. Como conclusiones relevantes cabe destacar:

- La capacidad de la celda aumenta proporcionalmente con la altura del monolito. Esta dependencia es una consecuencia directa del incremento de la superficie específica al aumentar la masa del monolito.
- La retención de la capacidad aumenta al disminuir la altura de los monolitos. Esto es debido a que la resistencia total, ESR, es menor en los monolitos más cortos.

- La resistencia del electrolito,  $R_s$ , es la que más varía con la altura de los monolitos. La resistencia intrínseca del monolito,  $R$ , varía poco con la altura del monolito y la resistencia de contacto monolito/colector,  $R_i$ , permanece prácticamente constante (se ha aplicado la misma fuerza de giro al cerrar todas las celdas). Tanto  $R_s$ , como  $R$ , varían linealmente con la altura del monolito.
- La constante de tiempo o tiempo de relajación de la celda depende potencialmente con la altura del monolito. Esta dependencia indica que las celdas se cargan y descargan más lentamente al utilizar monolitos de mayor altura.

- 
- [1] H. Shi, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 1633.
- [2] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1197.
- [3] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Macnikowski, F. Beguin, *Carbon*, 44 (2006) 2498.
- [4] G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, F. Stoeckli, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2210.
- [5] S. R. S. Prabakaran, R. Vimala, Z. Zainal. *J. Power Sources*, 161 (2006) 730.
- [6] R. De Levi. *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 1231.
- [7] Ch. Emmenegger, Ph. Mauron, P. Sudan, P. Wenger, V. Hermann, R. Gallay, A. Zuttel. *J. Power Sources*, 124 (2003) 321.
- [8] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, C. Laberty-Robert. *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 905.
- [9] P.L. Taberna, P. Simon, j. F. Fauvarque. *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292.
- [10] F. Pico, C. Pecharroman, A. Ansón, M. T. Martínez, J. M. Rojo. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A579-A586.
- [11] N. L. Wu, S. Y. Wang. *J. Power Sources*, 110 (2002) 233.
- [12] A. García-Gómez, P. Miles, T.A. Centeno, J. M. Rojo. *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 8539-8544.



## **CAPITULO 5. ACTIVACIÓN DE LOS MONOLITOS DE CARBONO.**



## 5. ACTIVACION DE LOS MONOLITOS DE CARBONO.

Con el fin de estudiar la respuesta electroquímica del monolito en función de sus parámetros texturales, éste se sometió a un proceso de activación física con CO<sub>2</sub> a 800 °C. Este tratamiento tenía como principal objetivo ampliar la distribución de tamaños de poros y aumentar el tamaño medio de los mismos <sup>[1,2]</sup>.

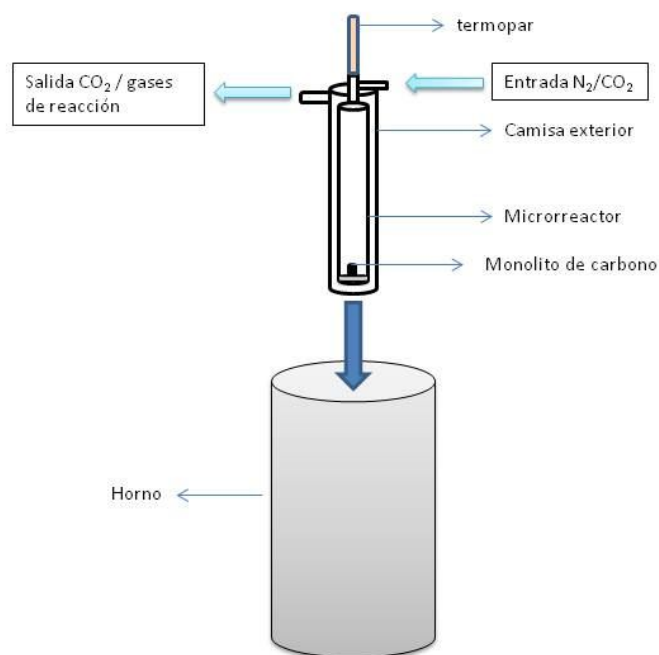
### 5.1. Tratamiento de activación en CO<sub>2</sub>.

Para llevar a cabo los tratamientos, se dispuso del sistema experimental mostrado esquemáticamente en la Figura 5.1. Este dispositivo consta de los siguientes elementos:

- Dos controladores de flujo másico (CFM), uno para cada gas utilizado (N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) que alimentan un mezclador de gases cuya salida se conecta al reactor.
- Un horno tubular vertical Carbolite dotado de control PID de temperatura
- Un reactor de cuarzo que consta de dos piezas:
  - i) Una camisa exterior, con unas dimensiones de 455 mm de longitud y 30 mm de diámetro interno, provista de una salida lateral de gases en su parte superior
  - ii) Un microrreactor interior de 405 mm de longitud, con una placa porosa de 21 mm de diámetro en su base, una entrada lateral de gases en su parte superior y una entrada superior diseñada para introducir un termopar (tipo S) que permite conocer en todo momento la temperatura de la muestra

El procedimiento de activación consistió en las siguientes etapas: se disponen tres monolitos de carbono (previamente secados en una estufa al aire, a 105 °C, durante 14 horas) sobre la placa porosa del microrreactor y se inertiza el sistema con un flujo de 50 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> durante 30 min. A continuación, se cambia el gas de alimentación a CO<sub>2</sub> (10 ml min<sup>-1</sup>) y se introduce el reactor en el horno, previamente calentado a la temperatura del tratamiento. Una vez que la muestra alcanza 800 °C se mantiene a esta temperatura durante 6 horas. Pasado este tiempo, el gas de alimentación se cambia de nuevo a N<sub>2</sub> hasta que el material alcanza temperatura ambiente <sup>[3]</sup>. Finalmente, se

determina el grado de activación alcanzado. Éste se ha calculado como el porcentaje de pérdida de masa debido a la activación referido a la masa inicial de muestra seca. En este caso, la pérdida de masa y, por tanto, el grado de activación alcanzado fue del 7 %.



*Figura 5.1. Esquema del sistema de activación del monolito de carbono.*

## 5.2. Caracterización textural.

Las características de la porosidad de los monolitos activados fueron determinadas mediante fisisorción de N<sub>2</sub> a 77K y calorimetría de inmersión en distintos líquidos orgánicos (ver detalles en Capítulo 3).

En la Figura 5.2 se observa que el monolito sigue presentando una isoterma de tipo I tras el tratamiento de activación, lo que indica que dicho proceso no modificó significativamente la estructura porosa por encima de 2 nm. El análisis de la isoterma mediante la ecuación de Dubinin-Radushkevich <sup>[4]</sup> suministra información adicional

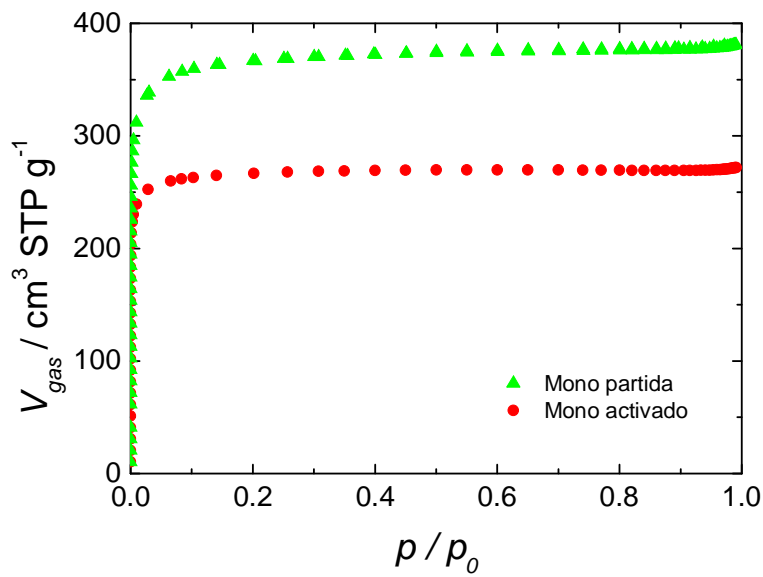
sobre el efecto de la activación en los poros inferiores a 2 nm. Los parámetros texturales mostrados en la Tabla 5.1 ponen de manifiesto que durante la activación del monolito de carbono tiene lugar tanto la creación de nuevos poros como la ampliación de los ya existentes <sup>[1,2,3]</sup>. Por una parte, el material activado alcanza un volumen de microporos de  $0.58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  frente a  $0.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  del monolito de partida. Por otra parte, la activación aumenta el tamaño medio de los poros desde 0.73 nm (monolito original) hasta 1 nm. El aumento tanto de  $W_0$  como de  $L_0$  hace que la superficie de los microporos  $S_{mi}$ , ( $= 2000 \cdot W_0 / L_0$ ) no se modifique significativamente respecto al material original, que está en torno a  $1148 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A partir del método de comparación <sup>[5,6]</sup> de su isoterma, con la de un carbono no poroso (*Vulcan 3G*), se estima una superficie externa,  $S_e$ , de  $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lo que conduce a una superficie específica total  $S_{DR} = S_{mi} + S_e$  de  $1151 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Adicionalmente, el método de comparación y la entalpía de inmersión en fenol condujeron a valores para la superficie total del monolito activado de  $S_{comp} = 1057 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y  $S_{fenol} = 1193 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente. Así pues, la media aritmética de los valores de superficie total obtenidos por los 3 métodos ( $S_{total} = (S_{DR} + S_{comp} + S_{fenol}) / 3$ ) indica que la superficie específica total del monolito activado es de  $1134 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , prácticamente la misma que la obtenida para el monolito de partida ( $1086 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Tabla 5.1. Características texturales de los monolitos de carbono de partida y activado.

	Mono-partida	Mono-activado
$V_t (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0.42	0.58
$W_0 (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	0.42	0.58
$L_0 (\text{nm})$	0.73	1.01
$S_{mi} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	1151	1148
$S_e (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	1	3
$S_{DR} = S_{mi} + S_e (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	1152	1151
$S_{comp} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	1107	1507

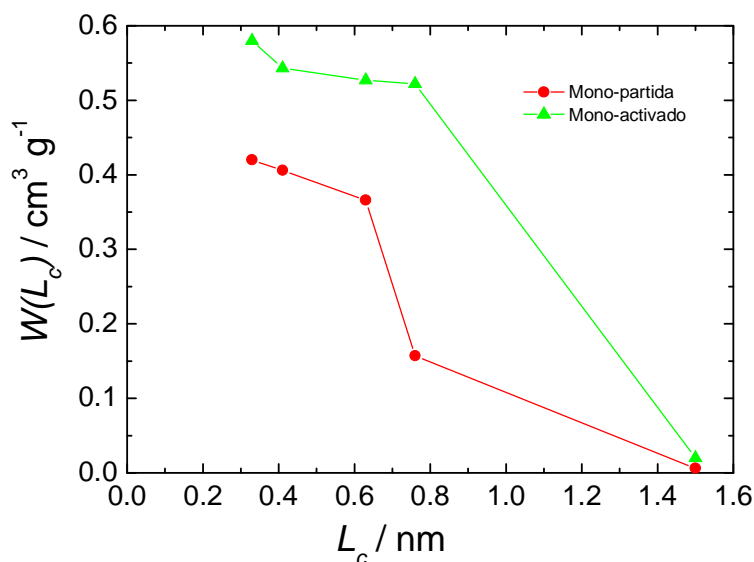
$S_{\text{phenol}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	1000	1193
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	619	1039
$S_{\text{total}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	1086	1134
$-\Delta_i H[\text{CH}_2\text{Cl}_2 \text{ 0.33nm}] (\text{J g}^{-1})$	142.7	193.2
$-\Delta_i H[\text{C}_6\text{H}_6 \text{ 0.41 nm}] (\text{J g}^{-1})$	146.6	192.5
$-\Delta_i H[\text{CCl}_4 \text{ 0.63 nm}] (\text{J g}^{-1})$	128.2	181
$-\Delta_i H[\text{CDDT} \text{ 0.76nm}] (\text{J g}^{-1})$	47.1	154
$-\Delta_i H[\text{TXP} \text{ 1.50 nm}] (\text{J g}^{-1})$	2.0	6.27
$-\Delta_i H[\text{H}_2\text{O}] (\text{J g}^{-1})$	24.5	-

Para el monolito activado, la superficie total calculada por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), es  $S_{\text{BET}} = 1039 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ , un valor similar a los obtenidos por los otros métodos. El buen acuerdo observado entre  $S_{\text{BET}}$  y  $S_{\text{total}}$  para el monolito activado confirma que el método BET es fiable para estimar la superficie de materiales de carbono con poros en torno a 0.9-1.0 nm<sup>[7, 8]</sup>.

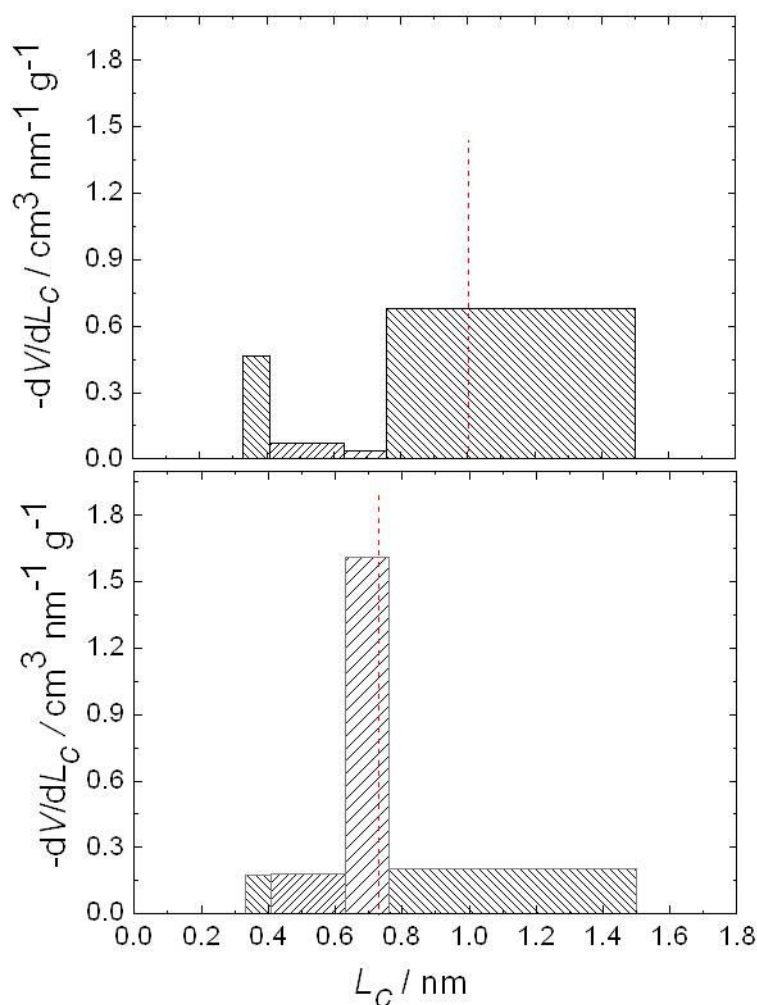


*Figura 5.2. Isotermas de adsorción en  $N_2$  a 77K para el monolito de partida (círculos rojos) y el monolito activado (triángulos verdes).*

Al igual que los monolitos de partida, los monolitos activados también se caracterizaron por calorimetría de inmersión <sup>[9]</sup>. A partir de la entalpía de inmersión ( $\Delta_i H$ ) en líquidos orgánicos con tamaños moleculares  $L_c$  comprendidos entre 0.33 y 1.50 nm (Tabla 5.1) se estimaron los volúmenes de microporos  $W(L_c)$  accesibles a las distintas sondas moleculares (Figura 5.3) y, posteriormente, la distribución de tamaños de microporos (Figura 5.4) <sup>[9,10,11,12]</sup>.



*Figura 5.3. Representación  $W(L_c)$  vs  $L_c$  donde: círculos rojos serán los valores para el monolito de partida y los triángulos verdes para el monolito activado.*



*Figura 5.4. Distribuciones de tamaños de microporos para el monolito activado (arriba) y para el monolito de partida (abajo). En los dos casos, el tamaño medio deducido de la isoterma de adsorción de  $N_2$  es la línea vertical discontinua.*

En la Figura 5.4 se observa: i) que la microporosidad del monolito activado se encuentra mayoritariamente en el intervalo 0.76-1.5 nm, y ii) que los microporos de tamaño 0.63-0.76 nm, que eran los mayoritarios en el monolito de partida, han desaparecido. Esto se explica porque en el proceso de activación los microporos que se encontraban en el intervalo de 0.63-0.76 nm han aumentado su tamaño, transformándose en microporos de 0.76-1.5 nm. También se observa que hay un ligero aumento de los poros más pequeños, 0.33-0.41 nm, microporos que se producen durante el proceso de activación.



La presencia de estos microporos pequeños podría producir problemas de infiltración de los iones del electrolito a los microporos de mayor tamaño. Sin embargo, la calorimetría de inmersión en líquidos orgánicos descarta que haya efectos de “tamiz molecular” o “cuello de botella” a la entrada de los microporos.

### 5.3. Comparación de los parámetros texturales de los dos tipos de monolitos.

Al comparar las isotermas de las dos muestras (Figura 5.2), se observa, como ya se había mencionado anteriormente, que las dos son del tipo I (material microporoso). El volumen de gas N<sub>2</sub> adsorbido por cada monolito es diferente, siendo el activado el que presenta mayor capacidad de adsorción. Es decir el volumen de microporos es mayor para el monolito activado, que para el de partida. El monolito de partida muestra que la adsorción empieza a presiones parciales más bajas, lo que está de acuerdo con el hecho de que el tamaño de los microporos es menor.

En la Figura 5.4, se recogen las distribuciones de tamaños de microporos para los dos monolitos. En el monolito activado, el mayor porcentaje de microporos se encuentra en el intervalo 0.76-1.5 nm. En el monolito de partida, el mayor porcentaje de microporos se encuentra en el intervalo 0.63-0.76 nm.

Las superficies específicas de los monolitos son: 1086 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para el monolito de partida y 1134 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para el monolito activado. Por tanto, tenemos dos tipos de monolitos de carbono con superficies específicas prácticamente iguales, pero con distribuciones de tamaños de microporos que son muy diferentes.

### 5.4. Área superficial debida a cada intervalo de microporo.

A partir de la entalpia de inmersión en líquidos orgánicos,  $-\Delta H_i$ , se ha calculado el volumen de microporos accesible a cada molécula orgánica,  $W(L_c)$  (ver parte experimental). A partir de este parámetro y asumiendo que los microporos tienen forma de rendija, se ha estimado de una manera aproximada el área accesible a las diferentes sondas moleculares utilizadas mediante la expresión

$$S_{mi}(L_c) = 2000 \Delta W(L_c) / \bar{L} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde  $\Delta W (L_c) = W (L_{i+1}) - W (L_i)$ , es el volumen de microporos con un tamaño comprendido entre  $(L_i)$  y  $(L_{i+1})$  y  $\bar{L} = (L_i + L_{i+1})/2$  el tamaño medio de los microporos en ese intervalo.

En la Tabla 5.2, se muestran las áreas estimadas para cada intervalo de microporos en cada monolito así como el porcentaje de área de cada intervalo de microporos respecto de la superficie específica total de cada material

Los valores de superficie total,  $S_{total}$ , calculados a partir de la suma de las superficies para cada intervalo de microporosidad son 1098 y 1164  $m^2 g^{-1}$  para el monolito de partida y activado. Estos valores están de acuerdo con los valores de  $S_{total}$ , obtenidos de las isothermas de adsorción, los cuales son: 1086 y 1134  $m^2 g^{-1}$ .

*Tabla 5.2. Area estimada para cada intervalo de microporos en los diferentes monolitos*

Rango tamaño de microporos ( nm )	$\bar{L}$ (nm)	Monolito original			Monolito activado		
		$\Delta W (L_c)$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$S (L_c)$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S (L_c) / S_{total}$ (% )	$\Delta W (L_c)$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$S (L_c)$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$S (L_c) / S_{total}$ (% )
<b>0.33-0.41</b>	0.37	0.014	76	7	0.037	200	17
<b>0.41-0.63</b>	0.52	0.040	154	14	0.016	62	6
<b>0.63-0.76</b>	0.70	0.209	601	55	0.005	14	1
<b>0.76-1.5</b>	1.13	0.151	267	24	0.502	888	76

En el monolito de partida, los porcentajes de áreas superficiales asociados a microporos que se encuentran en los intervalos 0.63-0.76 y 0.76-1.5 nm, son el 55% y 24%, respectivamente. En el monolito activado, los microporos en el rango 0.76-1.5 nm contribuyen con el 76% del área total. Sólo un 17% del área es debida a los microporos de menor tamaño, es decir microporos en el intervalo 0.33-0.41 nm.

### **5.5 Conclusiones.**

A partir del tratamiento de activación en  $\text{CO}_2$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  se ha modificado las características texturales de los monolitos. Se ha conseguido modificar la distribución de tamaños de microporos, y con ello el tamaño medio de microporo,  $L_0$ , pero se ha mantenido el área superficial total. El tamaño medio de microporo se desplaza de 0.73 nm en el monolito de partida a 1.01 nm en el monolito activado. En los capítulos siguientes se relacionará el tamaño medio de microporo y la distribución de tamaños de poro, con el tamaño de los iones de los electrolitos. Esto se discutirá en relación a la capacidad específica.

- 
- [1] F. Stoeckli, L. Ballerini and S. De Bernardini. *Carbon*, 27 (1989) 501.
- [2] F. Stoeckli and L. Ballerini. *FUEL*, 70 (1991) 557.
- [3] S.A. Al- Muhtaseb, J. A. Ritter. *Adv. Mater.* 15 (2003) 101.
- [4] M. M. Dubinin. *Carbon*, 27 (1989) 457.
- [5] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara. *Carbon*, 30 (1992) 1075.
- [6] N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko. *Carbon*, 36 (1998) 1459.
- [7] T.A. Centeno, F. Stoeckli, *Carbon*, 48 (2010) 2478.
- [8] F. Stoeckli, T. A. Centeno. *Carbon*, 43 (2005) 1184.
- [9] F. Stoeckli. “*Porosity in Carbons: Characterization and Applications*”. Ed. J. W. Patrick, Edward Arnold, Londres, 1995.
- [10] F. Stoeckli, T.A. Centeno, *Carbon* 35, (1997) 1097.
- [11] F. Stoeckli, A. Slasli, D. Hugi-Cleary, A. Guillot. *Microporous and Mesoporous materials*, 51 (2002) 197.
- [12] F. Stoeckli. *Carbon*, 28 (1990) 2.

**CAPITULO 6. ELECTROLITOS ORGÁNICOS.  
RELACIÓN ENTRE EL TAMAÑO DE LOS IONES  
Y EL TAMAÑO DE LOS POROS.**



## 6. ELECTROLITOS ORGÁNICOS. RELACIÓN ENTRE EL TAMAÑO DE LOS IONES Y EL TAMAÑO DE LOS POROS.

Para aumentar la energía de un supercondensador,  $E = \frac{1}{2} CV^2$ , una posibilidad es utilizar electrolitos orgánicos que permiten ampliar el potencial de trabajo (V) del dispositivo hasta 2.5 V. Esto es una ventaja si se compara con los electrolitos acuosos en los que el voltaje máximo de trabajo es 1.2 V. Sin embargo, los electrolitos orgánicos tienen algunos inconvenientes: i) mayor viscosidad que los acuosos y peor mojado de los electrodos, ii) menor conductividad iónica, iii) el tamaño de los iones parece que es mayor que el tamaño de los iones de los electrolitos acuosos, lo que puede dificultar la formación de la doble capa en los poros más pequeños, iv) no se producen reacciones reversibles tipo redox con los grupos funcionales superficiales, por lo cual los electrolitos orgánicos no dan una contribución pseudocapacitiva; la capacidad se limita exclusivamente a una capacidad de doble capa, y v) la manipulación del electrolito orgánico y el montaje del supercondensador deben realizarse en caja seca, pues el electrolito orgánico se descompone en contacto con el agua <sup>[1]</sup>.

En este capítulo se ha abordado el estudio de la capacidad específica de los monolitos de carbono y el intervalo de voltaje disponible para la formación de la doble capa, relacionando el tamaño de microporo con las dimensiones de los iones del electrolito. Paralelamente, se ha evaluado la capacidad específica en relación al área real disponible para la electroadsorción de los iones.

En este trabajo se han utilizado como electrodos dos tipos de monolitos de carbono: monolitos de partida (MP), es decir, sin tratamiento adicional y monolitos activados (MA) obtenidos por calentamiento de los monolitos de partida en atmósfera de CO<sub>2</sub> (ver Apartado 5.1 para detalles experimentales). Todos los monolitos tenían una altura de 3 mm y un diámetro de 7 mm, y una masa similar. Tal y como se resume en la Tabla 5.1, ambos materiales presentan una superficie específica prácticamente igual con valores de 1086 y 1134 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para MA y MP. Sin embargo, el tamaño medio de los microporos es significativamente más pequeño en el monolito MP (0.73 nm) que en el MA (1.01 nm). Además, para el monolito MP, el 75% del área corresponde a microporos con un tamaño de 0.33-0.76 nm, mientras que en MA, el 76% de la superficie total corresponde a microporos con un tamaño de 0.76-1.5nm (Figura 5.4).

En este estudio se han utilizado tres electrolitos con el mismo anión ( $\text{BF}_4^-$ ) pero con diferente catión ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) con el fin de relacionar la capacidad y el voltaje de trabajo con los tamaños de los iones y, en particular, con el tamaño del catión (Tabla 6.1)

Tabla 6.1. Tamaños de los cationes  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ .

Catión	Desolvatado	Solvatado
$\text{Et}_4\text{N}^+$	0.67 nm <sup>[2,3]</sup> 0.68 nm <sup>[6]</sup>	Con 7 moléculas de acetonitrilo 1.30 nm <sup>[4]</sup>
$\text{Pr}_4\text{N}^+$	0.762 nm <sup>[5]</sup>	-
$\text{Bu}_4\text{N}^+$	0.83 nm <sup>[5]</sup> 0.84 nm <sup>[6]</sup>	-

( $\text{BF}_4^-$  desolvatado = 0.33nm)<sup>[2,3]</sup>

Las medidas electroquímicas, se realizaron en celdas de dos electrodos, tipo Swagelok. Como colectores de corriente se utilizaron cilindros de Tántalo (Ta) y se acoplaron rejillas de este mismo material para mejorar el contacto eléctrico monolito/colector. Los dos monolitos actuando como electrodos fueron separados por un papel Whatman. Como electrolitos se utilizaron disoluciones 1 M de  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  en acetonitrilo. El montaje de las celdas se llevó a cabo en caja seca con atmósfera de Argon, para evitar la descomposición del electrolito por el agua. Dentro de la caja de guantes, los monolitos se infiltraron con el electrolito durante 1 día, haciendo previamente vacío durante 30 minutos, para facilitar el acceso de los iones del electrolito a toda la red porosa del electrodo. Los monolitos de carbono habían sido previamente secados en estufa a 80 °C durante toda la noche.

La capacidad específica de los monolitos y la resistencia de las celdas se calcularon a partir de medidas galvanostáticas a distintas densidades de corriente (1- 50 mA cm<sup>-2</sup>) en un intervalo de voltaje 0-2.0 V. Adicionalmente, la caracterización electroquímica también incluyó voltametrías cíclicas en el mismo intervalo de voltaje, con velocidades



de barrido entre 1 y 20  $\text{mV s}^{-1}$ . Aunque los electrolitos son estables hasta 2.5 V, se limitó el voltaje a 2.0 V para evitar posibles alteraciones o descomposiciones.

## 6.1. Medidas por voltametría cíclica.

### 6.1.1. Monolito de partida, MP.

En la Figura 6.1, se representan los voltamogramas obtenidos para el monolito MP en los tres electrolitos. Se observa que la forma rectangular típica de los supercondensadores de doble capa se encuentra muy distorsionada, especialmente a medida que aumenta el voltaje hacia 2 V. La distorsión consiste en una disminución progresiva de la intensidad capacitiva, lo que indica una reducción de la carga como consecuencia de un menor número de iones que se electroadsorben. Este comportamiento ha sido observado en materiales de carbono que presentan microporos muy estrechos <sup>[7]</sup>. Para los electrolitos  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  los voltamogramas son prácticamente iguales, con una respuesta capacitiva muy baja y un intervalo de voltaje muy corto ( $<0.5$  V). Estos resultados, evidencian una mayor dificultad para la electroadsorción de los iones de estos electrolitos en comparación con  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ .

En la Figura 6.1 se ilustra claramente que la deformación del voltamograma es más significativa y comienza a menor voltaje para  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  que para  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ . Además, dicho efecto comienza a menores voltajes en la descarga (corrientes negativas) que en la carga (corrientes positivas) en los tres electrolitos lo que indica que existe una mayor dificultad para la electroadsorción de los cationes ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) que para los aniones ( $\text{BF}_4^-$ ).

El hecho de que la electroadsorción de  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  esté tan impedida en un material que presenta una estrecha distribución de tamaños de microporo con una anchura media de aproximadamente 0.73 nm (Figura 5.4), sugiere que el tamaño crítico de estos cationes es mayor que  $\sim 0.70$  nm. En este caso, la distribución de tamaños de poros del electrodo actuaría como un tamiz impidiendo el acceso de los cationes más voluminosos. Este efecto tamiz provoca la deformación en los voltamogramas, la disminución de la capacidad del electrodo y del voltaje de trabajo, influye negativamente en la energía acumulada por el supercondensador.

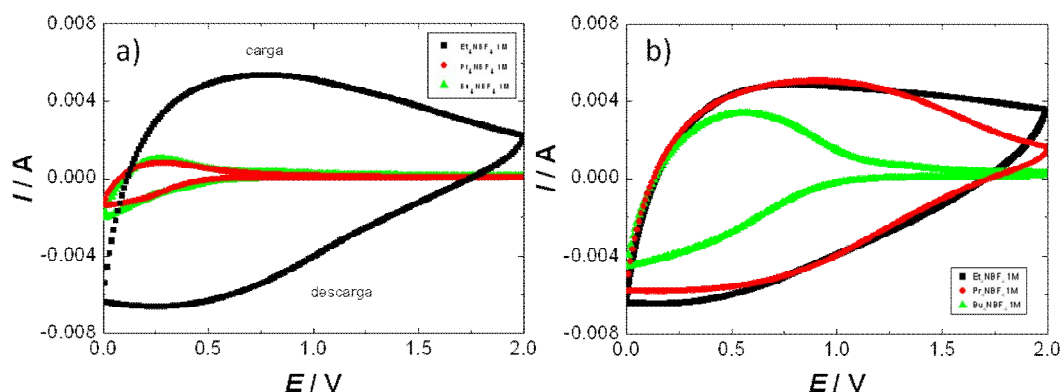


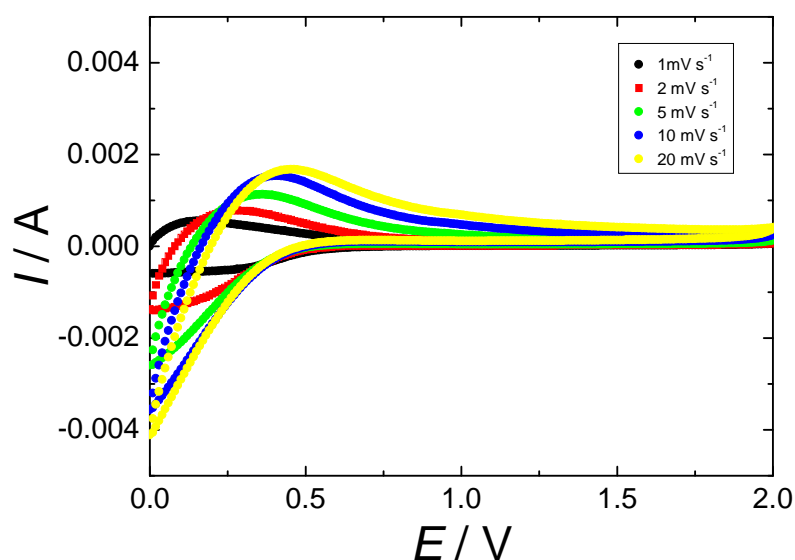
Figura 6.1. Voltametrías cíclicas obtenidas para el monolito MP (a) y el monolito MA (b), con los tres electrolitos. Velocidad de barrido de  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 6.1.2. Monolito activado, MA.

Respecto al comportamiento del monolito activado MA en los tres electrolitos, en la Figura 6.1 (b) se observa que el voltamograma en  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  presenta un perfil similar al obtenido con el monolito original MP (Figura 6.1(a)). Por el contrario, los voltamogramas del monolito MA en  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , están menos distorsionados que cuando se utiliza MP como electrodo. Tanto la corriente capacitiva como el intervalo de voltaje en el que se produce la electroadsorción se ven incrementadas al pasar del monolito MP al monolito MA. La comparación de las Figuras 6.1 (a) y (b) pone de manifiesto que al aumentar el tamaño medio de microporo hasta 1.01 nm (monolito MA) se favorece la electroadsorción de los iones  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  alcanzando un perfil bastante similar al de los iones  $\text{Et}_4\text{N}^+$ . Por otro lado, la electroadsorción de los cationes  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , aunque se incrementa significativamente, todavía es inferior a la de los cationes de menor tamaño.

### 6.1.3. Voltametrías cíclicas obtenidas a distintas velocidades de barrido.

Para ilustrar la evolución del comportamiento electroquímico con la velocidad de barrido se ha comparado, a modo de ejemplo, los voltamogramas obtenidos para el monolito MP en  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$ , a 1, 2, 5, 10 y 20  $\text{mV s}^{-1}$ . En la Figura 6.2 se refleja que al ir aumentando la velocidad de barrido, la corriente capacitiva se incrementa aunque, paralelamente, la distorsión de los voltamogramas se hace más evidente. Este efecto es más relevante en la descarga, o sea, para corrientes negativas, lo que sugiere una dificultad adicional para la electroadsorción de los iones  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ . Así pues, la restringida electroadsorción de  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  (ya comentada en Apartado 6.2.1) se ve todavía más impedida cuando se requiere que el proceso de almacenamiento de energía tenga lugar rápidamente.



*Figura 6.2. Voltametrías cíclicas a varias velocidades de barrido para el monolito MP con el electrolito  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$ . Aunque no se presentan las voltametrías obtenidas con el electrolito  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , estas muestran un comportamiento muy similar.*

## 6.2. Medidas galvanostáticas.

### 6.2.1. Monolito de partida, MP.

La Figura 6.3 muestra las curvas de carga/descarga para el monolito MP en los tres electrolitos. En los tres casos, la densidad de corriente aplicada fue lo suficientemente baja,  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , para que las medidas tengan lugar en condiciones quasi-estacionarias, es decir, no afectadas por factores cinéticos.

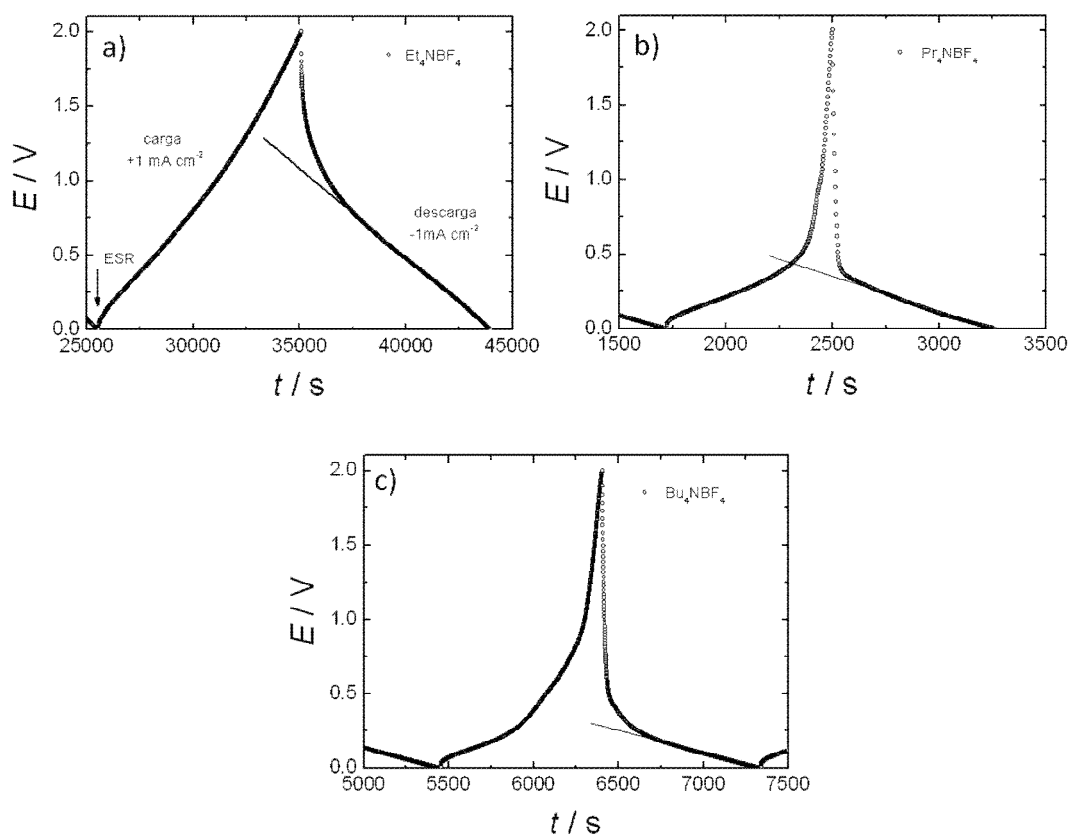


Figura 6.3. Medidas galvanostáticas para el monolito MP, a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , en los tres electrolitos:  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (a),  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  (b) y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (c).

Tal y como se ilustra en las figuras, al inicio de la carga hay un salto de voltaje que está asociado a la resistencia interna de la celda (ESR). El perfil de carga/descarga no se corresponde con la forma triangular típica de un mecanismo capacitivo de doble capa. Se observan al menos dos regiones, una región a bajos voltajes que coincide con la forma rectangular de los voltamogramas de las Figuras 6.1 (a) y (b), y otra a mayores voltajes que se corresponde con la distorsión de los voltamogramas ya comentada y que está asociada a la dificultad de los iones del electrolito para ser electroadsorbidos.

El cálculo de la capacidad se ha realizado a partir de la pendiente de la recta dibujada en las Figuras 6.3 (a-c) ya que es en ese intervalo de voltaje donde la electroadsorción de los iones tiene lugar. Se ha elegido la descarga (corrientes negativas) para que la capacidad medida, esté más afectada por la electroadsorción de los iones positivos, es decir  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  ó  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ . El intervalo de voltaje en el que se ha estimado la capacidad es 0-0.75, 0-0.3 y 0-0.2 V para los electrolitos  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , respectivamente (Figura 6.3). Estos valores coinciden con los intervalos de voltaje de las regiones no distorsionadas en los voltamogramas (Figura 6.1).

La capacidad específica calculada en  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  es 91, 28 y 24  $\text{F g}^{-1}$ , respectivamente. El mayor valor para  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  en relación a los otros dos electrolitos, pone de manifiesto que  $\text{Et}_4\text{N}^+$  tiene un tamaño que le permite acceder a prácticamente toda la red porosa, centrada en torno a 0.73 nm para MP. Sin embargo, el acceso de los otros cationes se ve muy limitado por cuestiones estéricas. La capacidad en el electrolito  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  es de 91  $\text{F g}^{-1}$ , valor que entra dentro del rango de 50-150  $\text{F g}^{-1}$  característico de los carbones activados<sup>[8,9,10]</sup>.

La variación de la capacidad específica en función de la densidad de corriente se ilustra en la Figura 6.4. Aunque la capacidad específica disminuye con la densidad de la corriente para los tres electrolitos, el descenso es más pronunciado para los electrolitos  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  que para  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ . Dado que la disminución de la capacidad está asociada con la ESR de la celda, la evolución mostrada en la figura sugiere que los iones  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , de mayor tamaño, contribuyen más a aumentar la ESR que los iones  $\text{Et}_4\text{N}^+$  <sup>[11]</sup>.

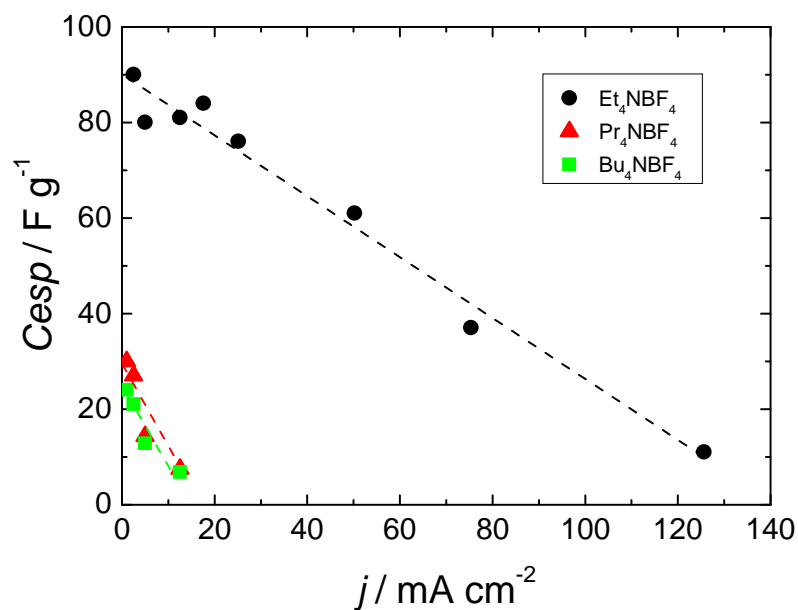


Figura 6.4. Capacidad específica del monolito MP frente a la densidad de corriente en los tres electrolitos orgánicos. Las líneas discontinuas son una guía para mostrar la tendencia.

En la Figura 6.5, se ha representado la resistencia total de la celda, ESR, frente a la densidad de corriente para los tres electrolitos. A pesar de la dispersión de los puntos experimentales a bajas densidades de corriente, los mayores valores de ESR son de los electrolitos con catión de mayor tamaño.

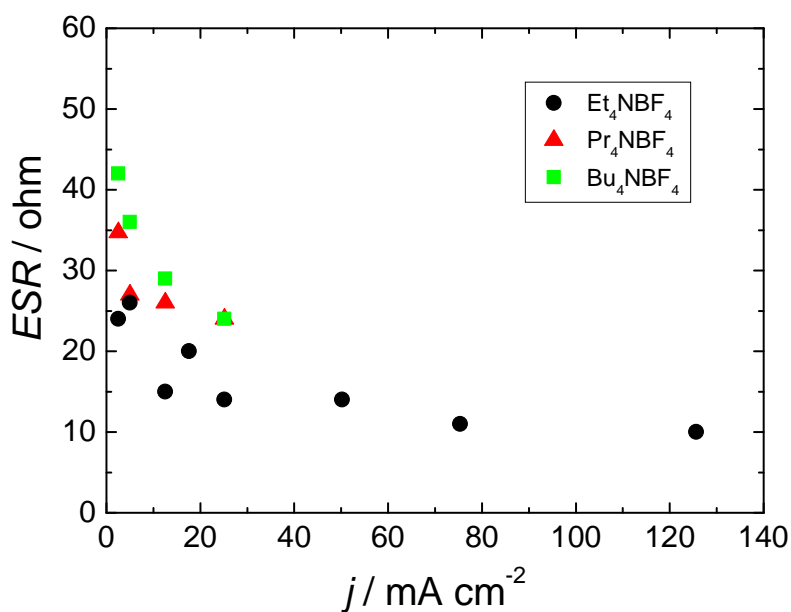


Figura 6.5. ESR frente a la densidad de corriente para el monolito MP y los tres electrolitos orgánicos.

### 6.2.2. Monolito activado, MA.

Si se comparan las curvas galvanostáticas de carga/descarga del monolito MP, con las del monolito MA (Figuras 6.6 (a-c)), no se observan diferencias importantes para el electrolito  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  pero sí que son notables para los electrolitos  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .

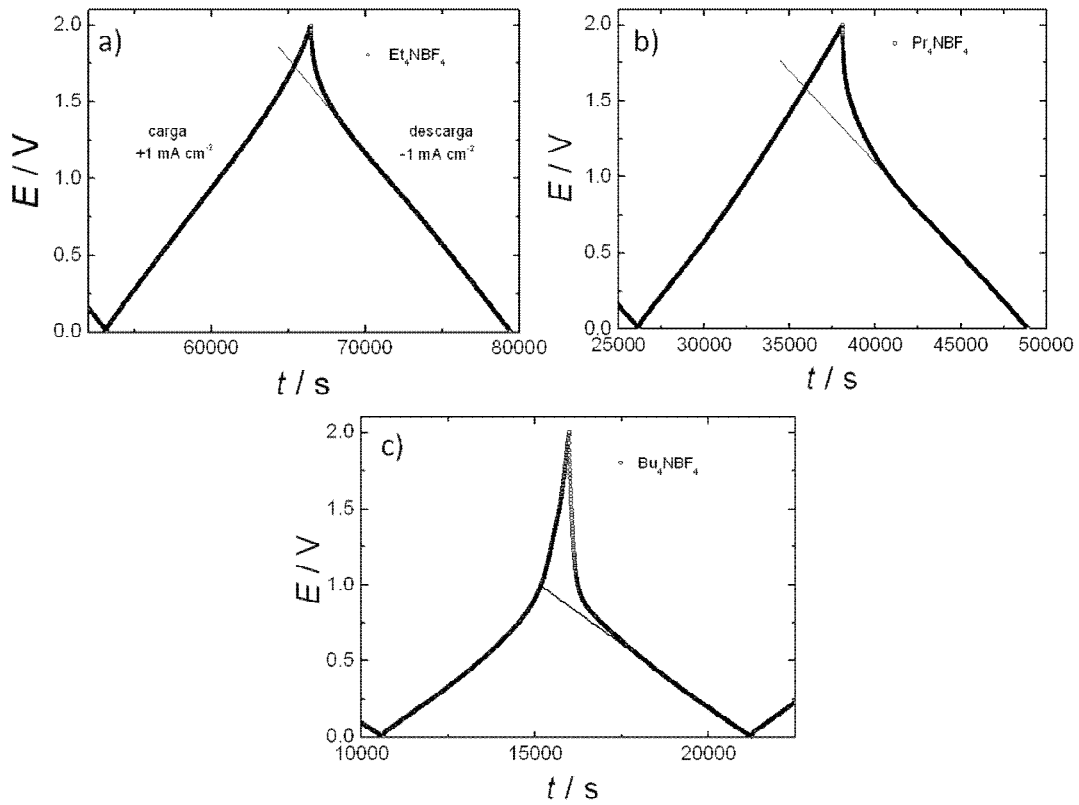
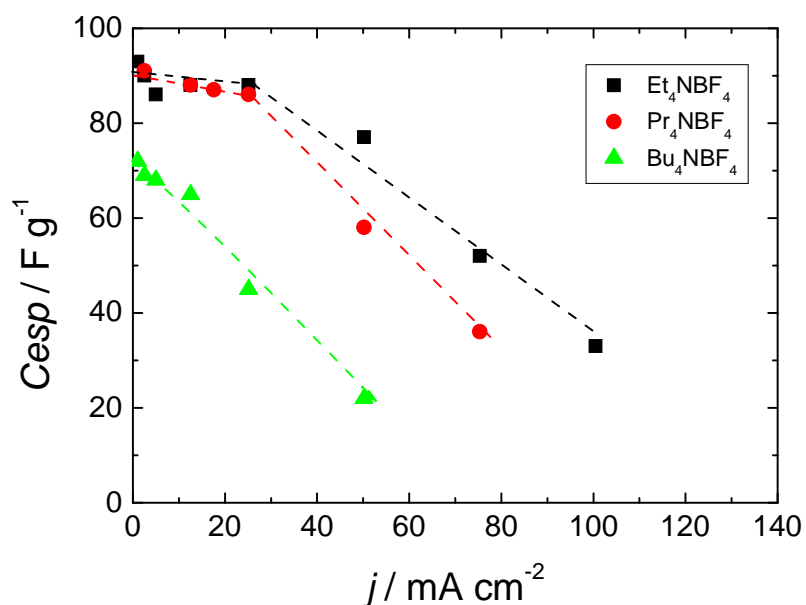


Figura 6.6. Medida galvanostática para el monolito MA, a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , en los tres electrolitos:  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (a),  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  (b) y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (c).

En la Figura 6.7 se muestra la variación de la capacidad específica en función de la densidad de corriente para el monolito MA en los tres electrolitos orgánicos. A  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ , las capacidades en  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (0-1.2 V),  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  (0-1.1 V) y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (0-0.5 V) son 93, 94 y  $74 \text{ F g}^{-1}$ , respectivamente. La capacidad específica en  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  es la misma para los monolitos MA y MP. Sin embargo, la capacidad específica en  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  es mayor para el monolito MA que MP. El hecho de que los intervalos de voltaje en los que se ha medido la capacidad sean más amplios y que se alcancen mayores capacidades evidencia un menor efecto tamiz del monolito MA, como consecuencia de presentar una porosidad más amplia <sup>[12]</sup>.





*Figura 6.7. Capacidad específica en función de la densidad de corriente para el monolito MA en los tres electrolitos orgánicos. Las líneas discontinuas son una guía para mostrar la tendencia.*

Al aumentar la densidad de corriente ( $> 1 \text{ mA cm}^{-2}$ ), la capacidad específica disminuye para los tres electrolitos (Figura 6.7). El descenso es más notable en  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  que en  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  y en  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , lo que está asociado con una resistencia más elevada en el primer electrolito en comparación con los otros dos. Tal y como ilustra la Figura 6.8, la resistencia ESR aumenta según la secuencia  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 < \text{Pr}_4\text{NBF}_4 < \text{Bu}_4\text{NBF}_4$ .

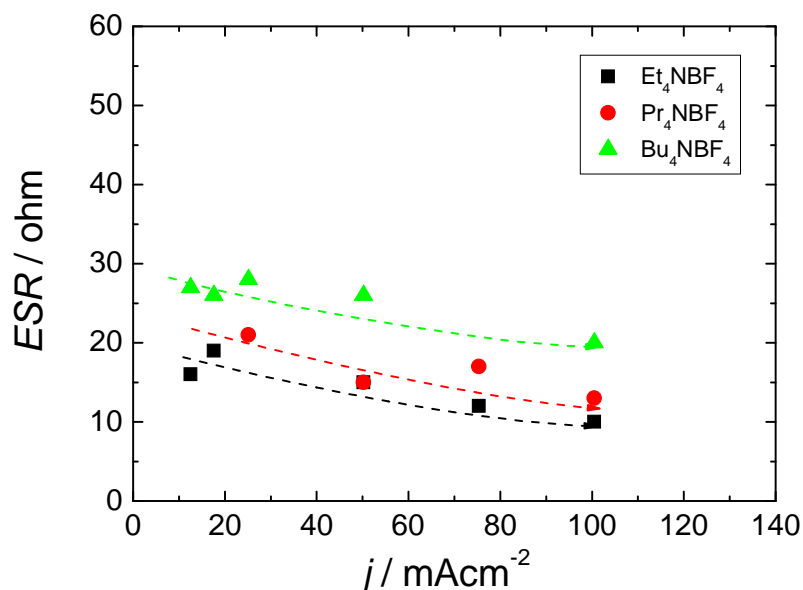


Figura 6.8. ESR frente a la densidad de corriente para el monolito MA y los tres electrolitos orgánicos.

### 6.3. Análisis comparativo de las capacidades específicas de los monolitos MP y MA.

En la Tabla 6.2, se recogen los valores de capacidad gravimétrica ( $\text{F g}^{-1}$ ) correspondientes a los monolitos MP y MA en los tres electrolitos, así como las áreas superficiales accesibles a cada catión. Estas últimas han sido deducidas a partir de la distribución de tamaños de microporo de ambos monolitos. En la Figura 6.9 se presentan, para los dos monolitos, las áreas superficiales debidas a poros con tamaños en los intervalos 0.33-0.41, 0.41-0.63, 0.63-0.76 y 0.76-1.5 nm. También se muestran los porcentajes de estas áreas respecto del área superficial total de cada monolito.

Tabla 6.2. Capacidad gravimétrica ( $F\ g^{-1}$ ) y áreas superficiales de los poros con un tamaño superior a 0.63, 0.76 y 0.90 nm de los monolitos MP y MA.. Se ha asumido que son, respectivamente, las superficies específicas accesibles a los cationes  $Et_4N^+$ ,  $Pr_4N^+$  y  $Bu_4N^+$  en los monolitos MP y MA.

Monolito	Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>		Pr <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>		Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	
	C (F g <sup>-1</sup> )	S <sub>accesible</sub> L <sub>o</sub> > 0.63 nm (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C (F g <sup>-1</sup> )	S <sub>accesible</sub> L <sub>o</sub> > 0.76 nm (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C (F g <sup>-1</sup> )	S <sub>accesible</sub> L <sub>o</sub> > 0.90 nm (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
Partida	91	858	28	264	24	217
Activado	93	879	94	864	76	703

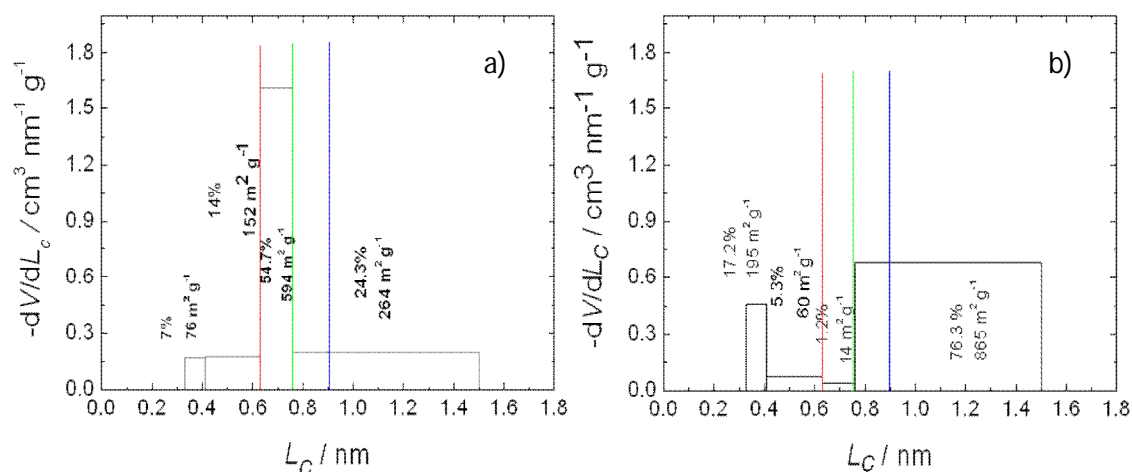


Figura 6.9. Distribución de tamaños de microporo y superficies específicas asociadas a cada intervalo para los monolitos: MP (a) y MA (b). Las líneas verticales indican el tamaño mínimo accesible para cada ión:  $Et_4N^+$  (roja),  $Pr_4N^+$  (verde) y  $Bu_4N^+$  (azul).

Utilizando el electrolito  $Et_4NBF_4$  se ha alcanzado una capacidad gravimétrica muy similar ( $91\text{-}93\ F\ g^{-1}$ ) para los monolitos MP y MA. El hecho de que los valores sean tan próximos indica que la distribución de tamaños de poros no impone una restricción significativa a la electroadsorción del catión  $Et_4N^+$  en la red porosa de ambos

materiales. Tal y como se muestra en la Figura 6.9 la contribución de los microporos menores de 0.63 nm a la superficie total se limita a un  $\approx 20\%$  en ambos electrodos. Estos resultados de capacidad específica y área superficial apuntan a un tamaño crítico para  $\text{Et}_4\text{N}^+$  en torno a 0.63 nm. El hecho de que este valor sea muy próximo al tamaño del catión desolvatado (0.67 nm) <sup>[2,3]</sup>, confirma que este ión no presenta solvatación en los microporos. Si el catión estuviese solvatado alcanzaría un tamaño de 1.30 nm y, entonces, sería totalmente incompatible con el hecho de que la capacidad específica en  $\text{F g}^{-1}$  sea igual para los monolitos MP y MA. Estos monolitos tienen superficies específicas asociadas a microporos mayores de 1.30 nm muy diferentes (Figura 6.9).

En el electrolito  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$ , la capacidad específica medida es, aproximadamente, 3 veces mayor en MA ( $94 \text{ F g}^{-1}$ ) que en MP ( $28 \text{ F g}^{-1}$ ). La relación entre estos valores (3.3) es muy cercana a la existente entre las áreas asociadas a microporos mayores de 0.76 nm en los dos monolitos (3.2). Estos resultados confirman experimentalmente el valor de 0.762 nm calculado para  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  desolvatado <sup>[5]</sup>. Además, en el monolito MA la superficie de los microporos mayores de 0.63 nm y de 0.76 nm es muy similar, lo que explica que las capacidades medidas para MA en  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  y  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  sean prácticamente iguales ( $93$  y  $94 \text{ F g}^{-1}$ ).

La capacidad específica en  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  aumenta notablemente desde 24 hasta  $76 \text{ F g}^{-1}$ , es decir cuando pasamos del monolito MP a MA. El valor de  $76 \text{ F g}^{-1}$  es menor que el valor de  $94 \text{ F g}^{-1}$  obtenido en el electrolito  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  para MA. Tomando como referencia este valor, el descenso hasta los  $76 \text{ F g}^{-1}$  en  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  sugiere que la superficie accesible a este electrolito es un 19% menor que la mojada por  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$ . Como se observa en la Fig. 6.9, este porcentaje corresponde a la superficie de los poros con tamaños en el intervalo 0.76-0.90 nm de lo que, se deduce un tamaño del ión  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  compatible con microporos  $\geq 0.90$  nm. Este valor es similar a 0.83 nm (diámetro) calculado para  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  desolvatado <sup>[5]</sup>. Esta interpretación está apoyada por el comportamiento observado para el monolito MP. En este caso, la capacidad específica disminuye desde  $30 \text{ F g}^{-1}$  en  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  hasta  $24 \text{ F g}^{-1}$  en  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , es decir una disminución del 20% que coincide con el acceso restringido del último electrolito en microporos  $\geq 0.90$  nm.

#### 6.4. Capacidades normalizadas por área superficial en los tres electrolitos orgánicos.

La capacidad de doble capa normalizada por el área superficial ( $F\ m^{-2}$  ó  $\mu F\ cm^{-2}$ ) es una magnitud que permite evaluar la potencialidad del material de carbono como electrodo en un electrolito seleccionado. Por ejemplo, en los electrolitos  $H_2SO_4$  y  $KOH$  se han encontrado valores en el intervalo  $10\text{-}15\ \mu F\ cm^{-2}$  [10,14]. En algunos artículos se han publicado valores mucho mayores, probablemente porque los autores no han separado la contribución pseudocapacitiva de la contribución de la doble capa, y han adscrito la capacidad experimental a un mecanismo de formación de doble capa exclusivamente.

Puesto que en los medios orgánicos la contribución de los grupos funcionales superficiales no es significativa [13,14], la capacidad experimental es debida a una capacidad de doble capa. En este caso, el reto es determinar la superficie específica que está realmente involucrada en la formación de la doble capa para cada electrolito.

En la Tabla 6.3 se muestran las capacidades normalizadas respecto al área superficial total y al área accesible para los cationes con distinto tamaño  $Et_4N^+$ ,  $Pr_4N^+$  y  $Bu_4N^+$  (Tabla 6.2). El área total es la superficie específica determinada a partir del análisis de la isoterma de adsorción de  $N_2$  (77 K). A partir de los resultados discutidos en el apartado anterior, se ha considerado como área accesible a esos cationes, el área debida a microporos con tamaños mayores que 0.63 nm ( $Et_4N^+$ ), 0.76 nm ( $Pr_4N^+$ ) y 0.90 nm ( $Bu_4N^+$ ). El anión  $BF_4^-$  no es la especie limitante ya que es menos voluminoso (tamaño de  $BF_4^-$  desolvatado = 0.33 nm) [2,3] y es común en los tres electrolitos.

El cálculo de la capacidad normalizada por área superficial total ( $C/S_{total}$ ) para el monolito MP y MA en el electrolito  $Et_4NBF_4$  conduce a un valor de  $\approx 0.083\ F\ m^{-2}$  (Tabla 6.3). Si se considera la superficie accesible al catión  $Et_4N^+$  ( $C/S_{acc}\ Et_4N^+$ ) se obtiene  $0.106\ F\ m^{-2}$ . Ambos valores son cercanos a los  $0.094 \pm 0.011\ F\ m^{-2}$  obtenidos para otros materiales de carbono en este electrolito y referidos a la superficie calculada a partir de la adsorción de  $CCl_4$  (tamaño crítico molecular de 0.63 nm) [15], lo que indica que la estructura porosa de MP y MA es muy accesible a los cationes  $Et_4N^+$ . Solo un 20% del área es debida a microporos con tamaños menores que 0.63 nm en los dos monolitos. Sin embargo, los cocientes  $C/S_{total}$  y  $C/S_{accesible}$  son diferentes, y las

diferencias se hacen más acusadas a medida que aumenta el tamaño del catión, es decir para  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ .

En la Figura 6.10, se han representado los cocientes  $C/S_{\text{total}}$  y  $C/S_{\text{accesible}}$  en función del tamaño de los distintos cationes. Cuando se toma  $S_{\text{total}}$ , la capacidad normalizada cae abruptamente para el monolito MP (cuadrados abiertos), pero la caída es más ligera para el monolito MA (círculos abiertos). Esto se explica en base a la distinta accesibilidad de la porosidad total <sup>[16]</sup> comentada en el apartado anterior. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta  $S_{\text{accesible}}$ , la capacidad normalizada es prácticamente la misma para los tres cationes y los dos monolitos,  $\approx 0.107 \text{ F m}^{-2}$ . Este valor común en los tres electrolitos sugiere que la interacción electrolito-carbono es prácticamente la misma y no hay otro tipo de interacciones.

*Tabla 6.3. Capacidad normalizada por área superficial total y área superficial accesible para los monolitos MP y MA, en los tres electrolitos.*

Electrolito	Monolito de partida		Monolito activado	
	$C/S_{\text{total}}$ ( $\text{F m}^{-2}$ )	$C/S_{\text{accesible}}$ ( $\text{F m}^{-2}$ )	$C/S_{\text{total}}$ ( $\text{F m}^{-2}$ )	$C/S_{\text{accesible}}$ ( $\text{F m}^{-2}$ )
$\text{Et}_4\text{NBF}_4$	$91/1086=0.084$	$91/858=0.106$	$93/1134=0.082$	$93/879=0.106$
$\text{Pr}_4\text{NBF}_4$	$28/1086=0.026$	$28/264=0.106$	$94/1134=0.083$	$94/865=0.108$
$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$	$24/1086=0.022$	$24/217=0.106$	$76/1134=0.067$	$76/703=0.108$

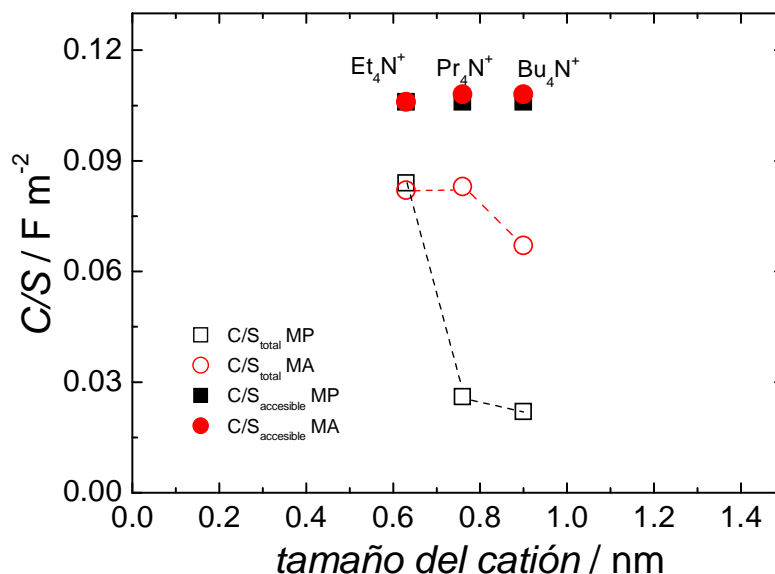


Figura 6.10.  $C/S_{total}$  (símbolos abiertos) y  $C/S_{accesible}$  (símbolos cerrados) para los monolitos MP (cuadrados) y MA (círculos), frente al tamaño de los cationes:  $Et_4N^+$  (0.63nm),  $Pr_4N^+$  (0.76nm) y  $Bu_4N^+$  (0.90nm).

### 6.5. Estudio de las constantes dieléctricas para cada electrolito. Modelos EWCC y Sandwich.

El análisis de la distinta accesibilidad de los cationes de los tres electrolitos orgánicos en función de la distribución de tamaños de microporo se ha complementado con el estudio de la variación de la permitividad del electrolito frente al tamaño (anchura) del poro. Para ello se han aplicado dos modelos propuestos por diferentes grupos de investigación para materiales microporosos de carbono: i) hilo eléctrico en condensador cilíndrico, EWCC, según sus siglas en inglés “Electric Wire-in-Cylinder Capacitors”, y ii) modelo “Sandwich”.

En el primer modelo, “EWCC”, se asume que los microporos tienen forma cilíndrica. Los iones (solvatados o desolvatados) ocupan una posición central a lo largo del eje del cilindro que constituye el microporo <sup>[2,17]</sup>. Este modelo establece que la capacidad

específica por unidad de área (C/S) está relacionada con las dimensiones del poro y el radio del catión a través de la ecuación 6.1:

$$C/S = \epsilon_r \epsilon_0 / b \ln(b/a_0) \quad (\text{Ec. 6.1})$$

donde C es la capacidad gravimétrica ( $\text{F g}^{-1}$ ), S es el área superficial del carbono ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ), b es el radio del microporo ó 2b el diámetro de microporo,  $a_0$  es el radio del catión (ión, en general),  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica del electrolito y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío.

El segundo modelo, o de “Sandwich”, considera que los cationes se electroadsorben en microporos tipo rendija (slit-shaped) <sup>[18]</sup>. Según esta hipótesis los iones se sitúan entre dos paredes de carbono con la misma polaridad. Se propone la ecuación siguiente:

$$C/S = \epsilon_r \epsilon_0 / (b-a_0) \quad (\text{Ec. 6.2})$$

donde C es la capacidad gravimétrica ( $\text{F g}^{-1}$ ), S es el área superficial del carbono ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ),  $a_0$  es el radio del catión (ión en general), 2b es la anchura del microporo,  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica del electrolito y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío.

En la Figura 6.10 se representa la constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ) en función del tamaño del microporo (2b) para los iones  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , y los monolitos MP y MA, utilizando los dos modelos: EWCC (a) y Sandwich (b). En ambos modelos, se han tomado los valores de capacidad gravimétrica y del área superficial debida a microporos con un tamaño mayor o igual que el tamaño del catión (Tabla 6.2). Se observa que para un catión dado,  $\epsilon_r$  aumenta con la anchura del microporo, es decir a medida que el catión está menos confinado en el poro. El valor de  $\epsilon_r$  es diferente, siendo mayor para el modelo EWCC.

Si se comparan los monolitos MP y MA, a pesar de tener distribuciones de tamaño de microporos muy diferentes, los valores de  $\epsilon_r$  son muy parecidos (símbolos abiertos y cerrados), ya que la capacidad por unidad de área superficiales prácticamente la misma cuando se consideran las superficies accesibles a los cationes  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ .



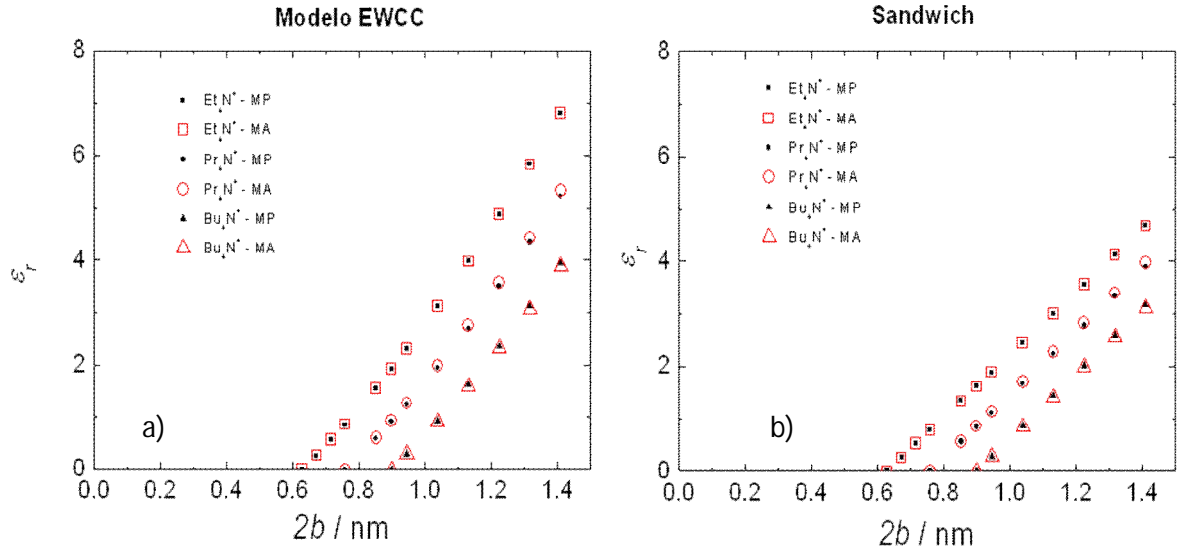


Figura 6.10. Constante dieléctrica del electrolito ( $\epsilon_r$ ), frente al tamaño de microporo ( $2b$ ), aplicando el modelo EWCC (a) y Sandwich (b). Se consideran los tres iones:  $\text{Et}_4\text{N}^+$  (cuadrados),  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  (círculos) y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  (triángulos) y los dos monolitos MP (negros cerrados) y MA (rojos abiertos).

En efecto, en la Figura 6.11 se comparan los valores de  $\epsilon_r$  calculados utilizando los dos modelos. Se observa que  $\epsilon_r$  es muy parecido para ambos modelos cuando  $\epsilon_r$  tiene valores pequeños ( $< 1.5$ ). Esto ocurre para  $\Phi_{\text{poro}} \leq 1.3-1.5 \Phi_{\text{catión}}$ , tal y como se ve en la Figura 6.10. Sin embargo, cuando  $\epsilon_r > 1.5$ , los valores de  $\epsilon_r$  calculados por el modelo EWCC son mayores que los calculados por el modelo Sandwich.

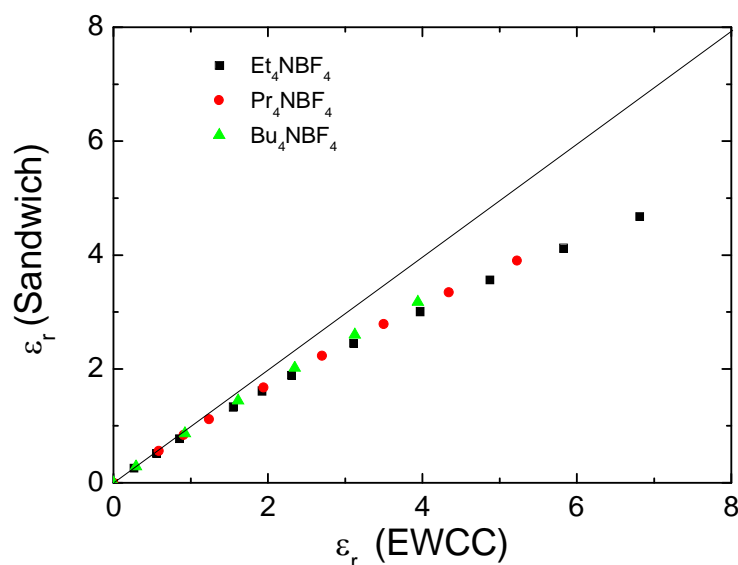


Figura 6.11. Comparativa de valores de  $\epsilon_r$  utilizando los modelos Sandwich y EWCC.

Se consideran los tres electrolitos:  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  (cuadrados),  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$  (círculos) y  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  (triángulos) y el monolito MP.

## 6.6. Conclusiones.

- A partir del estudio comparativo de las capacidades específicas y de las superficies específicas asociadas a microporos de un determinado tamaño, se ha deducido que los tamaños de los cationes electroadsorbidos  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  son 0.63, 0.76 y 0.90 nm, respectivamente. Estos valores son ligeramente inferiores a los valores que otros autores han deducido por simulación. Estos tamaños indican que los cationes se encuentran desolvatados.
- Cuando el tamaño del catión es mayor que el tamaño de algunos microporos, se produce una disminución de la capacidad y un acortamiento del intervalo de voltaje de trabajo. Ambos efectos conducen a una disminución de la energía que es capaz de almacenar el supercondensador. Para aumentar la capacidad y el voltaje, es deseable que el tamaño de los poros sea mayor o igual que el tamaño de los cationes, y que la porosidad esté libre de constricciones.

- La capacidad normalizada por área superficial total disminuye al aumentar el tamaño del catión. Esto es debido a que el área con tamaño de microporo adecuado para alojar el catión, disminuye a medida que aumenta el tamaño del catión. La capacidad normalizada disminuye desde  $0.084 \text{ F m}^{-2}$  para el  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  hasta  $0.022 \text{ F m}^{-2}$  para el  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ . Sin embargo, cuando la capacidad se normaliza respecto del área superficial accesible a los cationes, el valor que se obtiene es  $0.107 \text{ F m}^{-2}$  para los tres cationes.
- La permitividad relativa del electrolito se ha analizado en base a dos modelos. En ambos, la permitividad relativa aumenta al aumentar la anchura del microporo en relación al tamaño del catión, es decir a medida que el catión está menos confinado.

- 
- [1] P. Kuzweil, M. Chwistek. *J. Power Sources*, 176 (2008) 555.
- [2] J. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier. *Chem.Eur. J.* 14 (2008) 6614.
- [3] C-M. Yang, Y-J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneki, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), 20.
- [4] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi. *Angew.Chem.Int.Ed.* 47 (2008) 3392.
- [5] M. Ue. *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994) 3336.
- [6] G. Sun, W. Song, X. Liu, D. Long, W. Qiao, L. Ling. *Electrochim.Acta*, 56 (2011) 9248.
- [7] R.Lin, P.L. Taberna, J. Chmiola, D. Guay, Y. Gogotsi, P. Simon. *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) 1, A7.
- [8] E. Frackowiak. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 1774.
- [9] T.A. Centeno, F. Stoeckli. *Electrochem. Commun.*, 16 (2012) 34.
- [10] T.A. Centeno, F.Stoeckli. *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 7334.
- [11] T. A. Centeno, F. Stoeckli. *J. Power Sources*, 154 (2006) 314.
- [12] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak. *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 1197.
- [13] T. A. Centeno, M. Hahn, J. A. Fernandez, R. Kötz, F. Stoeckli. *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1242.
- [14] V. Barranco, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, A. Oya, F. Pico, J. Ibañez, F. Agullo-Rueda, J.M. Amarilla, J. M. Rojo. *J.Phys. Chem. C*, 114 (2010) 10302.
- [15] T. Centeno, F. Stoeckli; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 12403.
- [16] O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Kötz. *Carbon*, 43 (2005) 1303.
- [17] J.Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier. *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 6614.

---

<sup>[18]</sup> G. Feng, R. Qiao, J. Huang, B. G. Sumper, V. Meunier. *ACS Nano*, 4 (2010) 2382.



**CAPITULO 7. ELECTROLITO KOH. RELACIÓN  
ENTRE EL TAMAÑO DE LOS IONES Y EL  
TAMAÑO DE LOS POROS.**





## 7. ELECTROLITO KOH. RELACION ENTRE EL TAMAÑO DE LOS IONES Y EL TAMAÑO DE LOS POROS.

Es bien conocido que uno de los factores que más influye en la capacidad específica de los electrodos es el área superficial del electrodo, ya que este parámetro determina la extensión de la doble capa que se forma en la interfase electrolito/electrodo. La elevada superficie específica del carbono debe proceder de poros con un tamaño que sea compatible con el tamaño de los iones del electrolito. Si no es así, los iones no pueden acceder a toda la red porosa del electrodo y en consecuencia, no toda la superficie del electrodo es útil para formar la doble capa.

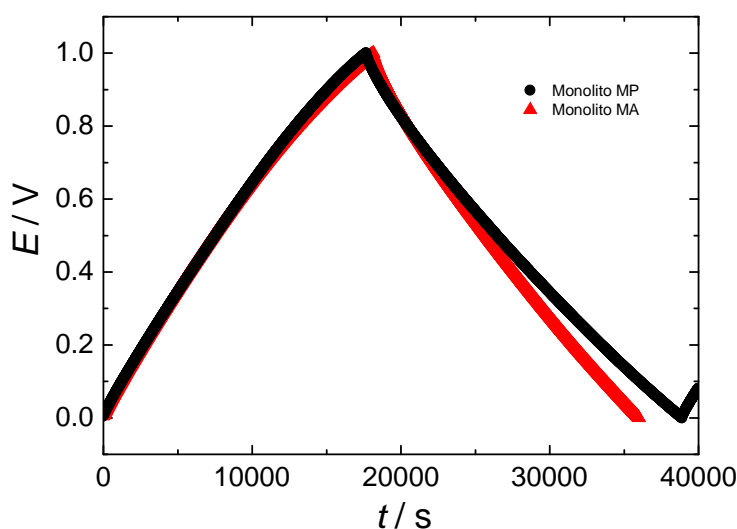
En algunos trabajos anteriores se ha intentado relacionar el tamaño real de los iones del electrolito, es decir, rodeados por moléculas de disolvente, con la anchura de los poros de los electrodos. En estos trabajos, los materiales de electrodo tenían amplias distribuciones de tamaños de poros, con presencia de microporos y mesoporosos, lo que dificultaba enormemente obtener una buena correlación <sup>[1,2]</sup> En este capítulo, se han estudiado los monolitos de carbono de partida, MP, y los activados en CO<sub>2</sub>, MA, ambos con una estructura microporosa muy homogénea. Aunque el área superficial total de los dos monolitos se mantiene constante, las áreas parciales asociadas con tamaños de microporos en los intervalos: 0.33-0.41, 0.41-0.63, 0.63-0.76 y 0.76-1.5 nm, cambian de un monolito a otro.

Como electrolitos se han elegido dos disoluciones acuosas de KOH, con concentración 1 y 6 M. En el capítulo anterior se ha estudiado la capacidad debida a los iones positivos Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup> y Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> comparando las capacidades totales de tres electrolitos que tienen el mismo anión, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. En este capítulo, se amplía el estudio analizando individualmente en celdas de tres electrodos, la capacidad específica debida a los iones K<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>. Esto ha permitido comparar las capacidades de esos iones con la capacidad total de una celda de dos electrodos, y discutir cual de los dos iones contribuye más a la capacidad total del supercondensador. Se ha relacionado la capacidad específica debida a cada ión con las áreas superficiales de los microporos con tamaños comprendidos en los intervalos mencionados anteriormente. Por último, se ha evaluado el efecto de la concentración del electrolito en la capacidad específica de los iones K<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup>.

### 7.1. Medidas electroquímicas en celdas de dos electrodos (2E).

Los monolitos de partida, MP, y los monolitos activados, MA, se montaron en celdas Swagelok de dos electrodos, con colectores de corriente y rejillas de Ta, y papel separador entre los dos monolitos. Como electrolito se utilizó una disolución acuosa de KOH 1 M. Antes de montar las celdas, los monolitos se sumergieron en el electrolito y éste se infiltró aplicando un vacío primario durante varias horas. Finalmente, se llevaron a cabo medidas galvanostáticas a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  y voltametrías cíclicas a  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

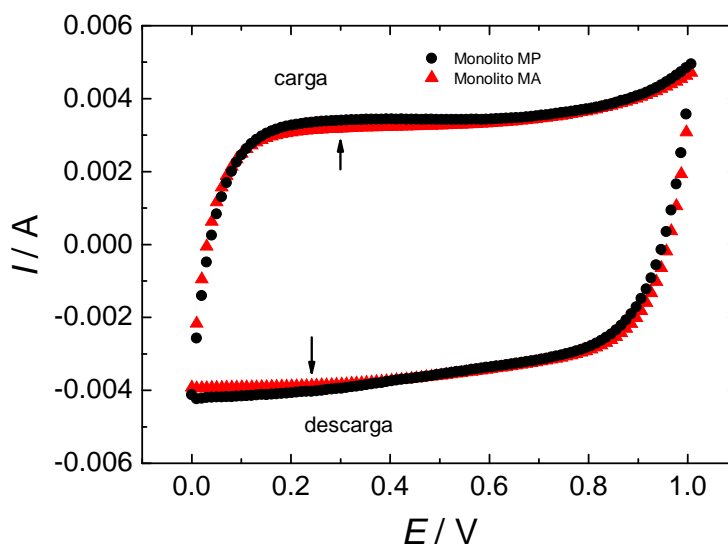
En la Figura 7.1, donde se representan las medidas galvanostáticas para las celdas que contenían los monolitos MP y MA, se observa que estas medidas son similares para ambos materiales. La capacidad específica calculada en el ciclo de descarga es de  $138 \text{ F g}^{-1}$  para el monolito MP y  $143 \text{ F g}^{-1}$  para el monolito MA, valores prácticamente iguales si se tiene en cuenta el error experimental.



*Figura 7.1. Medidas galvanostáticas en celdas de dos electrodos obtenidas con los monolitos MP (círculos negros) y MA (triángulos rojos). Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . El electrolito utilizado fue KOH 1 M.*

Estos resultados son confirmados por la similitud de las voltametrías cíclicas realizadas en el mismo intervalo de voltaje, 0-1 V (Figura 7.2). La forma rectangular de los

voltamogramas indica que la capacidad dominante es debida a un mecanismo de doble capa, observándose solamente una pequeña distorsión a voltajes próximos a 0.2-0.3 V en descarga, lo que sugiere una cierta contribución pseudocapacitiva (ver las flechas en la Figura 7.2).



*Figura 7.2. Voltametrías cíclicas en celdas de dos electrodos obtenidas con los monolitos MP (círculos negros) y MA (triángulos rojos). Velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . El electrolito utilizado fue KOH 1 M.*

## 7.2. Medidas electroquímicas en celdas de tres electrodos (3E). Medidas galvanostáticas.

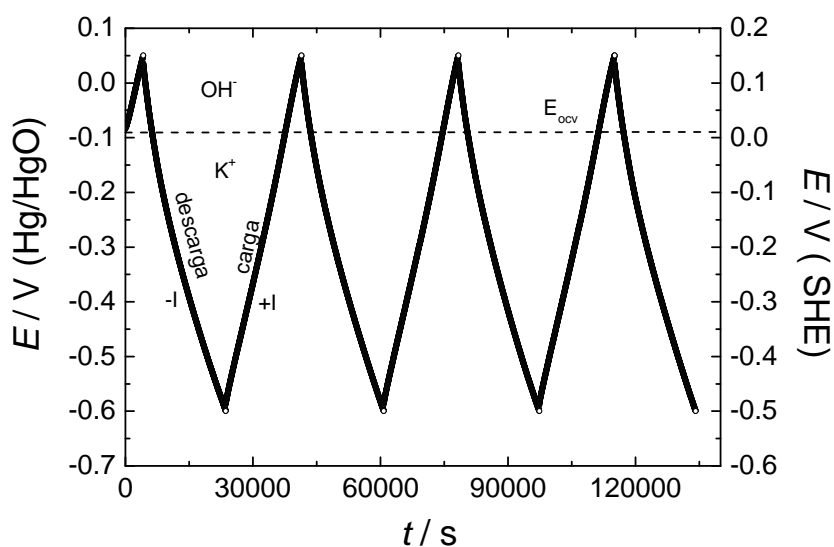
Como electrodo de trabajo, WE, se ha utilizado el monolito de carbono, MP ó MA. Estos monolitos tenían 3 mm de altura y 7 mm de diámetro. Como electrodo de referencia, RE, se ha utilizado Hg / HgO, que es adecuado para electrolitos básicos y posee un potencial estandar de +0.098 V vs SHE (Standard Hydrogen Electrode). Como contraelectrodo, CE, se ha utilizado un hilo de platino. El electrolito KOH, de concentración 1 y 6 M, había sido previamente infiltrado en los monolitos aplicando un vacío primario.

En la Figura 7.3 se muestran las medidas galvanostáticas para el monolito MP en 1 M KOH. Entre el voltaje a circuito abierto ( $E_{OCV}$ ) y los potenciales positivos, se produce la electroadsorción/electrodesorción de los iones  $OH^-$  en los microporos del monolito de carbono. Entre  $E_{OCV}$  y los potenciales negativos tiene lugar la electroadsorción/electrodesorción de los iones  $K^+$ . Durante la carga completa, es decir en todo el intervalo de voltaje, se produce primero la desorción de los iones  $K^+$ , desde el potencial más negativo ( $-0.6V$  vs Hg/HgO) hasta el  $E_{OCV}$ ; y después se produce la adsorción de los iones  $OH^-$  desde  $E_{OCV}$  hasta el voltaje más positivo ( $+0.05V$  vs Hg/HgO) [3]. En ambos intervalos también podrían aparecer reacciones redox, asociadas con grupos oxigenados presentes en la superficie de los monolitos de carbono. En la descarga ocurre el proceso inverso, es decir, primero se produce la desorción de los iones  $OH^-$  desde el potencial más positivo hasta  $E_{OCV}$ , y después la adsorción de los iones  $K^+$  entre  $E_{OCV}$  y el voltaje más negativo. En la descarga también pueden estar involucradas reacciones redox, ya que éstas son procesos reversibles.

La capacidad específica medida en la descarga completa es:

$$C_{exp}3E = I \cdot t_d / E_2 \cdot m \quad (Ec. 7.1)$$

donde  $t_d$  es el tiempo que dura la descarga,  $E_2$  es el rango de potencial total en la descarga y  $m$  es la masa del monolito. Como se ha mencionado, en esta capacidad están implicados tanto los iones  $OH^-$  como los iones  $K^+$ .



*Figura 7.3. Medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos para el monolito MP. Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje entre  $-0.6 \text{ V}$  y  $+0.05 \text{ V}$  (vs Hg/HgO). El electrolito utilizado fue KOH 1 M.*

### 7.2.1. Capacidad debida a los iones $\text{OH}^-$ .

Con el fin de determinar únicamente cuál es la capacidad debida a los iones  $\text{OH}^-$ , en la Figura 7.4 se ha representado las medidas galvanostáticas en el intervalo entre  $E_{\text{OCV}}$  ( $-0.06 \text{ V}$  vs Hg/HgO) y el potencial positivo máximo. Se observa que en la carga el voltaje aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor de  $+0.10 \text{ V}$  vs Hg/HgO. Para tiempos más largos, éste no se modifica significativamente y aparece un plató que es debido al desprendimiento de  $\text{O}_2$  del electrolito como consecuencia de la descomposición del agua <sup>[4]</sup>. En la descarga, el voltaje disminuye hasta alcanzar  $E_{\text{OCV}}$ .

Si calculamos la pendiente en la zona recta de la carga y de la descarga (líneas discontinuas en la Figura 7.4) se obtiene prácticamente la misma capacidad, lo que indica que la cantidad de iones  $\text{OH}^-$  involucrados en la electrodesorción no se ve afectada por la presencia del plató. Si se disminuye el intervalo de voltaje a un intervalo en el que no aparezca dicho plató (Figura 7.5) se observa que la capacidad medida en carga y en descarga es prácticamente igual que las capacidades deducidas de la Figura 7.4. Esto confirma de nuevo, que el desprendimiento de  $\text{O}_2$  y la electroadsorción/electrodesorción de los iones  $\text{OH}^-$  son dos procesos independientes.

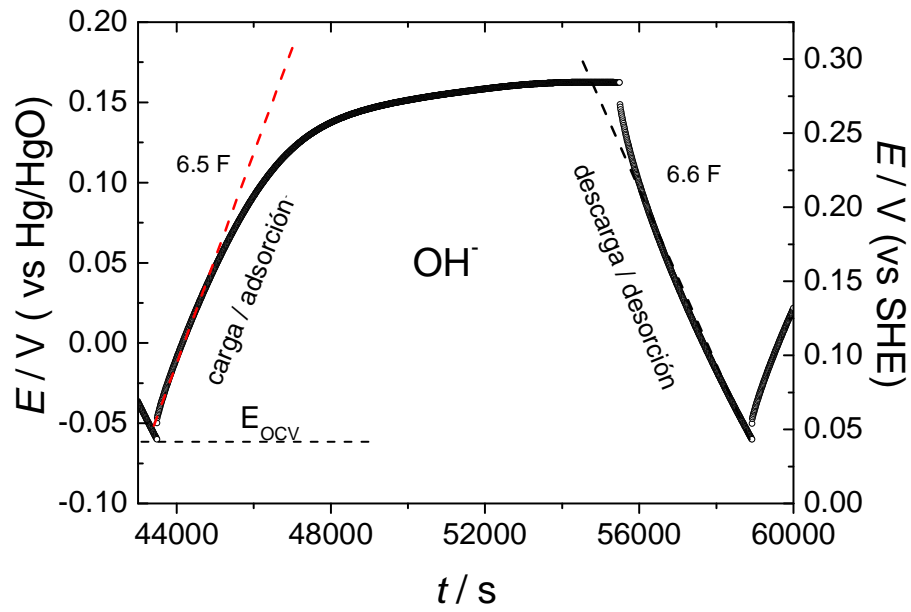


Figura 7.4. Medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos para el monolito MP. Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje entre  $E_{OCV}$  y los potenciales positivos. El electrolito utilizado fue KOH 1 M.

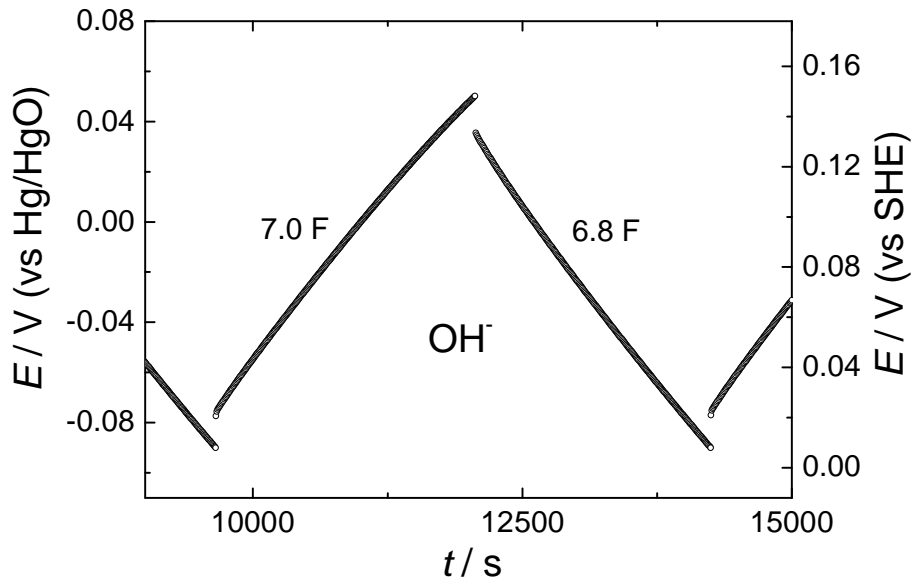


Figura 7.5. Medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos para el monolito MP. Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje entre  $E_{ocv}$  y  $+0.05 \text{ V}$ . El electrolito utilizado fue KOH 1 M.

La evolución de las medidas galvanostáticas con el número de ciclos de carga-descarga se ilustra en la Figura 7.6. Al aumentar el número de ciclos, se incrementa ligeramente el intervalo de potencial de trabajo hasta 0.15 V. Sin embargo, la capacidad de la celda, tanto en carga como en descarga se mantiene prácticamente en los mismos valores y así se alcanzan 6.4-6.5 F en carga y 6.4-6.6 F en descarga.

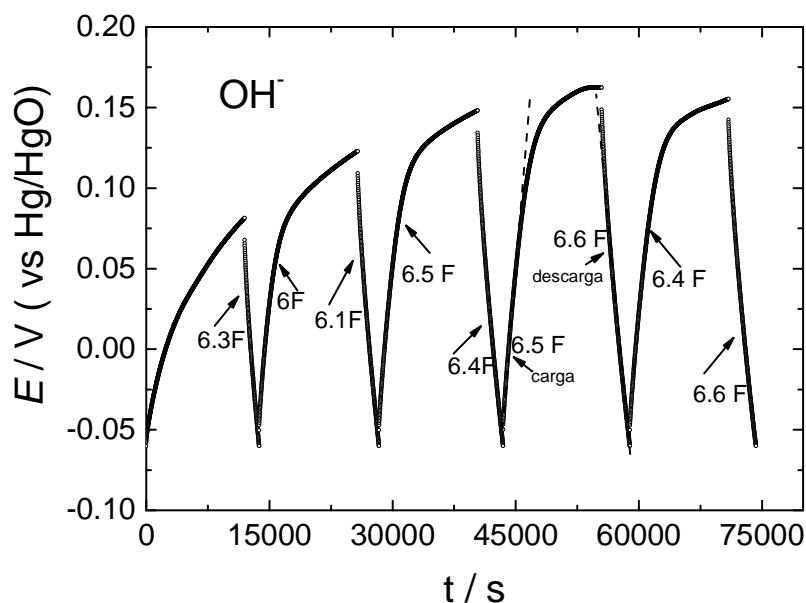


Figura 7.6. Medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos para el monolito MP. Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . El electrolito utilizado fue KOH 1 M.

Si se utiliza KOH 6 M como electrolito (Figura 7.7), el potencial  $E_{\text{OCV}}$  se hace más negativo ( $-0.16 \text{ V vs Hg/HgO}$ ). Este resultado está de acuerdo con el hecho ya observado de que el valor  $E_{\text{OCV}}$  está directamente relacionado con la concentración del electrolito<sup>5</sup>. Sin embargo, como en nuestro caso la variación de  $E_{\text{ocv}}$  es pequeña, el intervalo de trabajo para el electrodo positivo es muy parecido  $\Delta V = 0.21 \text{ V}$  y  $0.24 \text{ V}$ , para KOH 1 M y 6 M, respectivamente. La capacidad medida es, aproximadamente, un 20% mayor cuando se utiliza el electrolito de concentración 6 M (Figura 7.7), que cuando se utiliza el electrolito 1 M (Figura 7.6).

Para el monolito MA se observa el mismo comportamiento cuando se comparan los electrolitos 1 M y 6 M, tanto en el valor de  $E_{OCV}$  como en la capacidad de los iones  $OH^-$ .

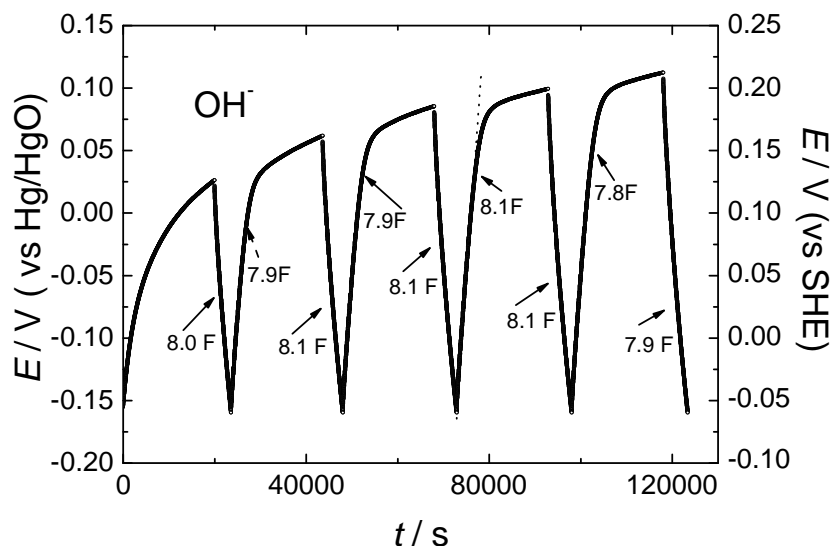


Figura 7.7. Medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos para el monolito MP. Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje entre  $E_{OCV}$  y los potenciales positivos. El electrolito utilizado fue KOH 6M.

### 7.2.2. Capacidad debida a los iones $K^+$ .

Cuando aplicamos una intensidad de corriente negativa,  $-I$ , entre  $E_{OCV}$  y los potenciales negativos se produce la electroadsorción de los iones  $K^+$  sobre la superficie del monolito de carbono. Una vez se alcanza el potencial más negativo, si aplicamos una intensidad de corriente  $+I$ , se produce la electrodesorción de los iones  $K^+$  (Figura 7.8). Tanto en la carga como en la descarga,  $E(t)$  se aparta ligeramente de la linealidad, lo que sugiere una cierta contribución pseudocapacitiva derivada de reacciones redox con los grupos oxigenados de la superficie del monolito de carbono. Si desplazamos el potencial negativo desde  $-0.6 \text{ V}$  hasta  $-1.2 \text{ V}$ , aparece un plató debido al desprendimiento de  $H_2$  por la descomposición del agua (Figura 7.9).



En la Figura 7.10 se representan varios ciclos de carga/descarga entre  $E_{OCV}$  y  $-0.6$  V. La capacidad alcanza valores de 9.6-9.8 F en carga y 9.6-9.9 F en descarga. En ambos casos y, principalmente en carga, se observa que la dependencia  $E(t)$  se aparta de la linealidad, lo que indica que una contribución pseudocapacitiva también está presente.

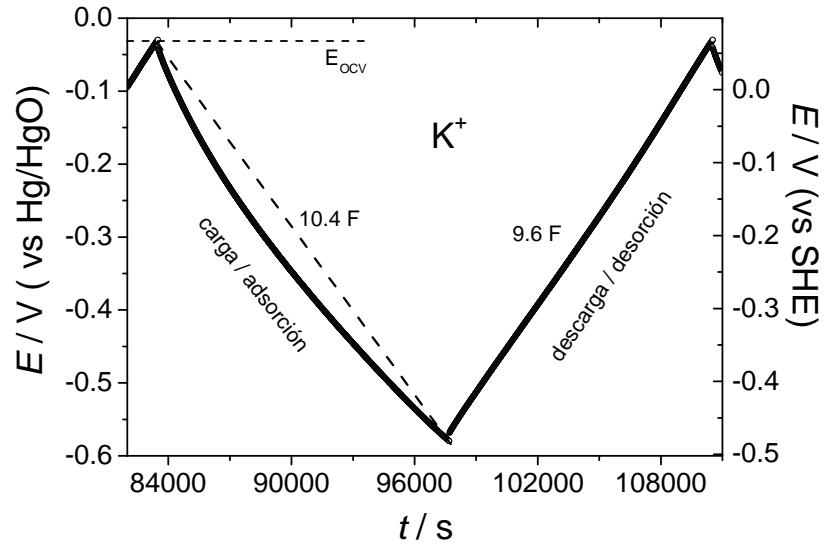
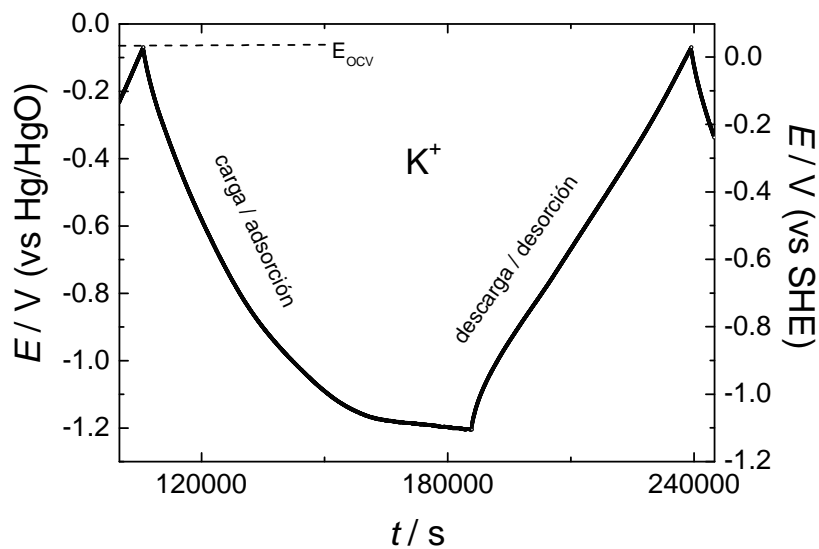
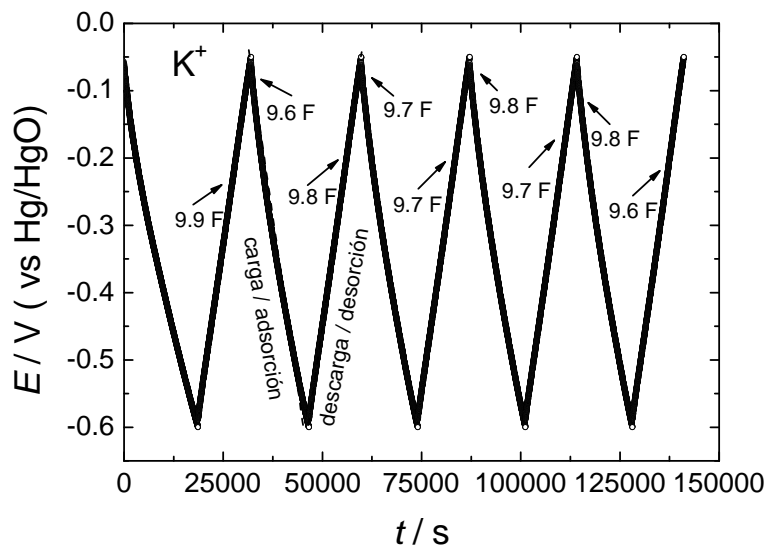


Figura 7.8. Medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos para el monolito MP. Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje entre  $E_{OCV}$  y potenciales negativos. El electrolito utilizado fue KOH 1 M.



*Figura 7.9. Medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos para el monolito MP. Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje entre  $E_{OCV}$  y los potenciales negativos. Electrolito KOH 1 M.*

Cuando se utiliza el electrolito KOH de concentración 6 M (Figura 7.11), las representaciones galvanostáticas de carga y descarga para los iones  $\text{K}^+$  son similares a las observadas con KOH 1 M (Figura 7.10). Como consecuencia de la mayor concentración del electrolito: i) el voltaje  $E_{OCV}$  disminuye hasta  $-0.14 \text{ V}$  (vs Hg/HgO), y ii) la capacidad de los iones  $\text{K}^+$  aumenta, aproximadamente, un 15 % respecto del electrolito 1 M.



*Figura 7.10. Medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos para el monolito MP. Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje entre  $E_{OCV}$  y potenciales negativos. El electrolito utilizado fue KOH 1 M.*

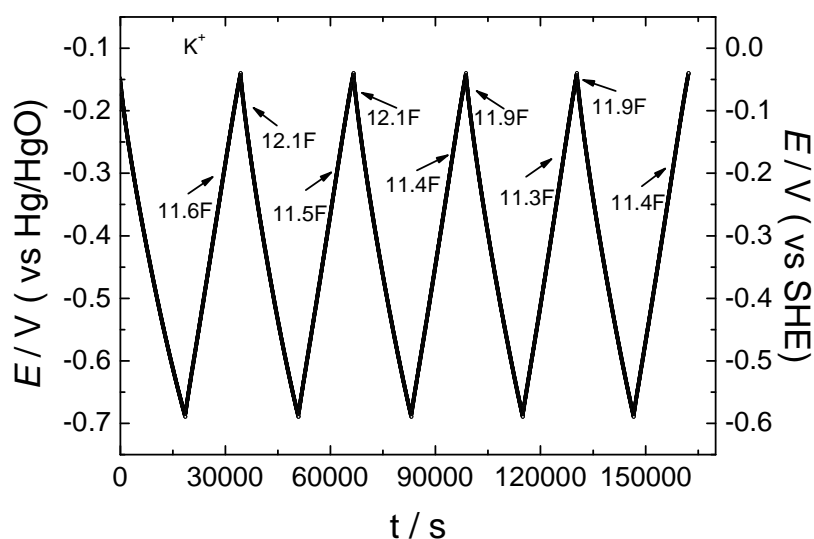


Figura 7.11. Medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos para el monolito MP. Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje entre  $E_{OCV}$  y potenciales negativos. El electrolito utilizado fue KOH 6 M.

### 7.2.3. Capacidades debidas a los iones $K^+$ y $OH^-$ .

En las Tablas 7.1 y 7.2, se presentan los valores medios de las capacidades específicas debidas a los iones  $K^+$  ( $C_{K^+}$ ) y  $OH^-$  ( $C_{OH^-}$ ) para los dos monolitos, MP y MA. Estos resultados se han obtenido a partir de las medidas galvanostáticas parciales entre  $E_{OCV}$  y  $-0.6 \text{ V}$  para los iones  $K^+$ , y entre  $E_{OCV}$  y  $+0.15 \text{ V}$  para los iones  $OH^-$ . Los resultados se obtuvieron con el electrolito KOH de concentración 1 y 6 M. En las mismas tablas también se muestran: i) las capacidades totales deducidas de las medidas galvanostáticas en celda de tres electrodos,  $C_{exp,3E}$ , en el intervalo de voltaje completo, es decir, entre  $-0.6$  y  $0.15 \text{ V}$ , y ii) las capacidades totales deducidas de las medidas realizadas en celdas de dos electrodos,  $C_{exp,2E}$ . Se observa que  $C_{K^+}$  es mucho mayor que  $C_{OH^-}$ , lo que está de acuerdo con lo publicado para otros materiales de carbono <sup>[6]</sup>. Los valores de  $C_{K^+}$  y  $C_{OH^-}$ , aumentan ligeramente entre 15-21 % con la concentración del electrolito. Esto se explica porque al aumentar la concentración del electrolito, los iones  $K^+$  y  $OH^-$  están menos hidratados <sup>[7]</sup> y su tamaño real es menor. Si su tamaño es menor, puede haber una

mayor cantidad de iones que se electroadsorban formando la doble capa, y en consecuencia la capacidad aumenta tal y como se ha comprobado experimentalmente.

En las Tablas 7.1 y 7.2 también se observa que la capacidad  $C_{\text{exp}3\text{E}}$  es muy parecida a la capacidad  $C_{\text{exp}2\text{E}}$ , y ambas tienen valores mucho más cercanos a  $C_{\text{K}^+}$  que a  $C_{\text{OH}^-}$ . Estos resultados ponen de manifiesto que los iones  $\text{K}^+$  son los iones que más contribuyen a la capacidad total de un supercondensador real, es decir de dos electrodos. Dado que  $C_{\text{K}^+} \gg C_{\text{OH}^-}$  y  $\Delta V_{\text{K}^+} \gg \Delta V_{\text{OH}^-}$  ( $\Delta V_{\text{K}^+} \approx 1 \text{ V}$  y  $\Delta V_{\text{OH}^-} \approx 0.1 \text{ V}$ ) las cargas por unidad de masa,  $Q/m$ , asociada a esos iones en el intervalo total de voltaje (0-1.1 V) es muy superior para los iones  $\text{K}^+$  que para los iones  $\text{OH}^-$ . Por tanto, hay una mayor acumulación de carga debida a los iones  $\text{K}^+$  que a los iones  $\text{OH}^-$ .

*Tabla 7.1. Capacidades específicas debidas a los iones  $\text{K}^+$  ( $C_{\text{K}^+}$ ) y  $\text{OH}^-$  ( $C_{\text{OH}^-}$ ), y capacidades totales debidas a la contribución de ambos iones en celdas de tres electrodos,  $C_{\text{exp}3\text{E}}$ , y de dos electrodos,  $C_{\text{exp}2\text{E}}$ . El electrolito utilizado fue KOH 1 M.*

Muestra	KOH		1M		$C_{\text{exp}3\text{E}}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{exp}2\text{E}}$ (F g <sup>-1</sup> )
	$C_{\text{K}^+}$ (F g <sup>-1</sup> )	$Q/m \text{ K}^+$ (C g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{OH}^-}$ (F g <sup>-1</sup> )	$Q/m \text{ OH}^-$ (C g <sup>-1</sup> )		
MP	128	128	82	8.2	150	138
MA	137	137	84	8.4	146	143

*Tabla 7.2. Capacidades específicas debidas a los iones  $K^+$  ( $C_{K^+}$ ) y  $OH^-$  ( $C_{OH^-}$ ), y capacidades totales debidas a la contribución de ambos iones en celdas de tres electrodos,  $C_{exp3E}$ , y de dos electrodos,  $C_{exp2E}$ . El electrolito utilizado fue KOH 6 M.*

	KOH		6M			
Muestra	$C_{K^+}$ (F g <sup>-1</sup> )	Q/m $K^+$ (C g <sup>-1</sup> )	$C_{OH^-}$ (F g <sup>-1</sup> )	Q/m $OH^-$ (C g <sup>-1</sup> )	$C_{exp3E}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{exp2E}$ (F g <sup>-1</sup> )
MP	148	148	98	9.8	147	-
MA	157	157	102	10.2	162	-

### 7.3. Medidas electroquímicas en celdas de tres electrodos (3E). Medidas de voltametría cíclica.

Para esclarecer si hay reacciones faradaicas o pseudocapacitivas relevantes involucradas en las capacidades debidas a los iones  $K^+$  y  $OH^-$ , se realizaron medidas de voltametría cíclica para esos iones por separado. En la Figura 7.12, se muestran dos ciclovoltametrías entre  $E_{OCV}$  y los potenciales negativos para los iones  $K^+$ , y entre  $E_{OCV}$  y los potenciales positivos para los iones  $OH^-$ . También se ha obtenido la voltametría en el intervalo total de potencial de trabajo. El voltamograma debido a los iones  $OH^-$  tiene una forma rectangular sin picos anchos, lo que indica que si la contribución pseudocapacitiva existe es muy poco importante. Por el contrario, en el voltamograma debido a los iones  $K^+$  se observan picos anchos (flechas en Figura 7.12) que confirman una cierta contribución pseudocapacitiva, probablemente con los grupos oxigenados del monolito de carbono. Este resultado está de acuerdo con lo observado en las representaciones galvanostáticas, en las que  $E(t)$  se aparta de la linealidad (Figuras 7.8 y 7.9).

En otros materiales de carbono se ha postulado que los grupos oxigenados de la superficie dan reacciones redox reversibles en presencia del electrolito KOH <sup>[11]</sup>. Sin embargo, no se sabía si eran debidas a los iones  $K^+$  o a los iones  $OH^-$ . El óxido

$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  produce reacciones redox reversibles cuando se utilizan como electrolitos KCl o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , siendo los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  los que están involucrados en estas reacciones [8,9]. Por tanto, parece razonable que los iones  $\text{K}^+$  del electrolito KOH sean los que más contribuyen a la pseudocapacidad del monolito de carbono, tal y como muestran los resultados experimentales de este trabajo.

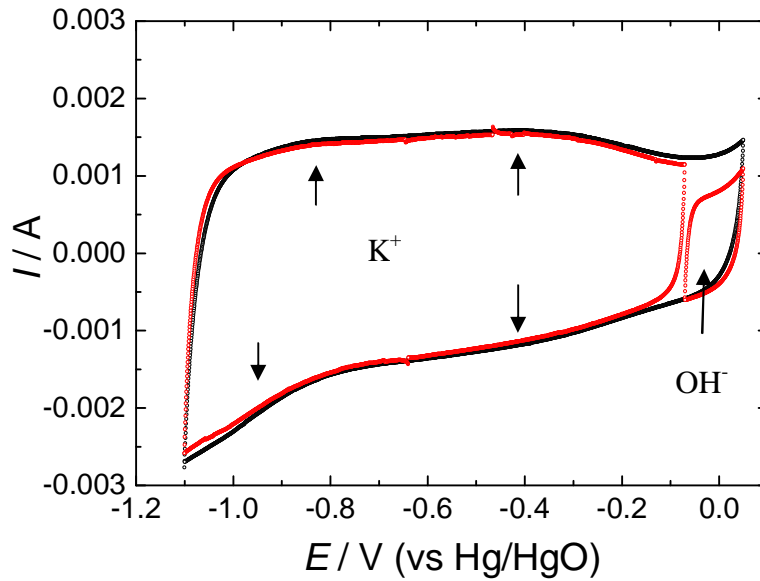


Figura 7.12. Voltametrías cíclicas parciales debidas a los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{OH}^-$ , y voltametría cíclica total. El monolito elegido fue MP y el electrolito utilizado fue KOH 1M.

Velocidad de barrido en voltaje es de  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$

#### 7.4. Comparativa entre las capacidades debidas a los iones $\text{K}^+$ y $\text{OH}^-$ , y las capacidades totales medidas en celdas de dos y tres electrodos.

En este trabajo, se ha calculado la capacidad total en descarga de una celda de tres electrodos a partir de: i) las cargas debidas a la electrodesorción de los iones  $\text{OH}^-$  y a la electroadsorción de los iones  $\text{K}^+$  junto con reacciones faradaicas de estos iones, y ii) los voltajes en los cuales se produce la electroadsorción/electrodesorción de esos iones. La ecuación utilizada es:

$$C_{\text{calc}3\text{E}} = (Q_{\text{ads K}^+} + Q_{\text{des OH}^-}) / (\Delta V_{\text{ads K}^+} + \Delta V_{\text{des OH}^-}) \quad (\text{Ec. 7.2})$$

En esta ecuación, los valores de  $Q_{ads\ K^+}$ ,  $Q_{des\ OH^-}$ ,  $\Delta V_{ads\ K^+}$  y  $\Delta V_{des\ OH^-}$  son aquellos que fueron obtenidos en las medidas galvanostáticas parciales en la celda de tres electrodos.

En la bibliografía <sup>[10]</sup> se ha publicado la siguiente ecuación:

$$1 / C_{calc2E} = 1 / C_{K^+} + 1 / C_{OH^-} \quad (Ec. 7.3)$$

Donde  $C_{calc2E}$  es la capacidad calculada para la celda de dos electrodos y  $C_{K^+}$  y  $C_{OH^-}$  son las capacidades específicas de esos iones obtenidas en las medidas parciales de la celda de tres electrodos (Tablas 7.1 y 7.2).

En la Tabla 7.3, se comparan las capacidades calculadas  $C_{cal2E}$  y  $C_{cal3E}$ , utilizando las dos ecuaciones (7.2) y (7.3), con los valores experimentales  $C_{exp2E}$  y  $C_{exp3E}$ . En todos los casos, el electrolito fue KOH 1 M. Se observa que:

- (i) la ecuación (7.2) conduce a valores de  $C_{cal3E}$  que son muy próximos a los experimentales  $C_{exp3E}$  y  $C_{exp2E}$ . Los valores de  $C_{cal3E}$  son sólo 10-12 % inferiores a los valores de  $C_{exp3E}$  y 4-8 % inferiores que los valores de  $C_{exp2E}$ .
- (ii) La ecuación (7.3) es incorrecta ya que los valores  $C_{cal2E}$  son muy diferentes de  $C_{exp2E}$  y  $C_{exp3E}$ . Dicha ecuación presupone que en la celda de dos electrodos todos los iones de un mismo tipo se electroadsorben en un electrodo y los del otro tipo en el otro electrodo. Esto no es cierto, ya que el estudio de la carga y de la descarga en la celda de tres electrodos ha puesto en evidencia que los dos tipos de iones participan en la carga y en la descarga. El desarrollo de la ecuación (7.3) conduce a la siguiente ecuación:

$$C_{cal2E} = [Q_{ads\ K^+} \cdot Q_{des\ OH^-}] / [(\Delta V_{des\ OH^-} \cdot Q_{ads\ K^+}) + (\Delta V_{ads\ K^+} \cdot Q_{des\ OH^-})] \quad (Ec. 7.4)$$

La ecuación 7.4 es diferente de la ecuación 7.2 incluso si se acepta que  $Q_{ads\ K^+} = Q_{des\ K^+}$ ,  $\Delta V_{ads\ K^+} = \Delta V_{des\ K^+}$ ,  $Q_{ads\ OH^-} = Q_{des\ OH^-}$  y  $\Delta V_{ads\ OH^-} = \Delta V_{des\ OH^-}$ .

*Tabla 7.3. Capacidades calculadas con las ecuaciones (7.2) y (7.3), y capacidades experimentales determinadas en celdas de dos y tres electrodos. El electrolito utilizado fue KOH 1 M.*

<b>Muestra</b>	<b>C<sub>calc</sub> 3E</b>	<b>C<sub>calc</sub> 2E</b>	<b>C<sub>exp</sub> 3E</b>	<b>C<sub>exp</sub> 2E</b>
	<b>(F g<sup>-1</sup>)</b> <b>(Ec. 7.2)</b>	<b>(F g<sup>-1</sup>)</b> <b>(Ec. 7.3)</b>	<b>(F g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(F g<sup>-1</sup>)</b>
<b>MP</b>	132	50	150	138
<b>MA</b>	131	55	146	143

La Tabla 7.4 resume para el electrolito KOH 6 M los valores de la capacidad total calculada, C<sub>cal</sub>3E y C<sub>cal</sub>2E, según las ecuaciones (7.2) y (7.3), y los valores experimentales obtenidos en la celda de tres electrodos, C<sub>exp</sub>3E. Aunque los valores son ligeramente mayores, la discusión es la misma que para la Tabla 7.3. En la Tabla 7.4, el cálculo de la capacidad total con la ecuación (7.3) conduce a capacidades muy alejadas de las experimentales. Por el contrario, la ecuación (7.2) conduce a capacidades cercanas a las experimentales, prácticamente las mismas dentro del error experimental

*Tabla 7.4. Capacidades calculadas con las ecuaciones (7.2) y (7.3) y capacidades experimentales determinadas en celdas de tres electrodos. El electrolito utilizado fue KOH 6 M.*

<b>Muestra</b>	<b>C<sub>calc</sub>3E</b>	<b>C<sub>calc</sub>2E</b>	<b>C<sub>exp</sub>3E</b>
	<b>(F g<sup>-1</sup>)</b> <b>(Ec. 7.2)</b>	<b>(F g<sup>-1</sup>)</b> <b>(Ec. 7.3)</b>	<b>(F g<sup>-1</sup>)</b>
<b>MP</b>	150	60	147
<b>MA</b>	158	63	162



### 7.5. Relación entre capacidades debidas a los iones $K^+$ y $OH^-$ y áreas superficiales de los monolitos de carbono.

En estudios anteriores, y con otro tipo de materiales de carbono, se ha encontrado una correlación entre la pseudocapacidad y el contenido de grupos funcionales oxigenados que desorben como CO en medidas de Desorción Térmica Programada (TPD). Así para el electrolito KOH la pseudocapacidad depende del contenido de CO según la ecuación (7.5) <sup>[11]</sup>:

$$C(PS) = 0.035 \text{ F } \mu\text{mol}^{-1} \text{ de CO} \times \text{contenido de CO} \quad (\text{Ec. 7.5})$$

donde el contenido de CO se expresa en  $\mu\text{mol}$  de CO por gramo de muestra.

En el caso de los monolitos en estudio, los contenidos de CO y  $\text{CO}_2$  deducidos de las medidas de TPD, así como la pseudocapacidad estimada, se presentan en la Tabla 7.5.

*Tabla 7.5. Contenido de grupos oxigenados que desorben como CO y  $\text{CO}_2$  en experimentos TPD para los monolitos MP y MA. La pseudocapacidad se ha estimado aplicando la ecuación (7.5).*

<b>Muestra</b>	<b>CO</b> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ muestra)	<b><math>\text{CO}_2</math></b> ( $\mu\text{mol g}^{-1}$ muestra)	<b>Pseudocapacidad</b> ( $\text{F g}^{-1}$ )
<b>MP</b>	933	457	33
<b>MA</b>	1498	1628	52

Como la pseudocapacidad es solo debida a los iones  $K^+$ , tal y como ya ha sido discutido, la capacidad de doble capa  $C_{K^+}(\text{DL})$  de los iones  $K^+$  ha sido determinada a partir de la ecuación (7.6):

$$C_{K^+}(\text{DL}) = C_{K^+} - C_{K^+}(\text{PS}) \quad (\text{Ec. 7.6})$$

ya que la capacidad total es la suma de la capacidad de doble capa y de la pseudocapacidad.

Para los iones  $\text{OH}^-$ , sin embargo, la capacidad medida es igual a la capacidad de doble capa, es decir:

$$C_{\text{OH}^-}(\text{DL}) = C_{\text{OH}^-} \quad (\text{Ec. 7.7})$$

pues estos iones no dan contribución pseudocapacitiva, tal y como ya ha sido discutido.

En la Tabla 7.6 se muestran los valores de capacidad específica total de ambos iones y la capacidad de doble capa de esos iones. En ambos monolitos, la capacidad total es mayor para los iones  $\text{K}^+$  que para los iones  $\text{OH}^-$ . Sin embargo, la capacidad de doble capa es solo ligeramente superior para los iones  $\text{K}^+$ .

*Tabla 7.6. Capacidades específicas totales y de doble capa de los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{OH}^-$ . El electrolito utilizado fue KOH 1 y 6 M.*

Muestra	KOH 1 M				KOH 6 M			
	$C_{\text{K}^+}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{K}^+}(\text{DL})$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{OH}^-}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{OH}^-}(\text{DL})$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{K}^+}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{K}^+}(\text{DL})$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{OH}^-}$ (F g <sup>-1</sup> )	$C_{\text{OH}^-}(\text{DL})$ (F g <sup>-1</sup> )
MP	128	95	82	82	148	115	98	98
MA	137	85	84	84	157	105	102	102

En este trabajo, las capacidades  $C_{\text{K}^+}(\text{DL})$  y  $C_{\text{OH}^-}(\text{DL})$  se han relacionado con las áreas superficiales debidas a microporos con tamaños en los intervalos 0.33-0.41, 0.41-0.63, 0.63-0.76 y 0.76-1.5 nm. Estas distribuciones de áreas superficiales y de tamaño de microporos se muestran en las Figuras 7.13 y 7.14, para los monolitos MP y MA.

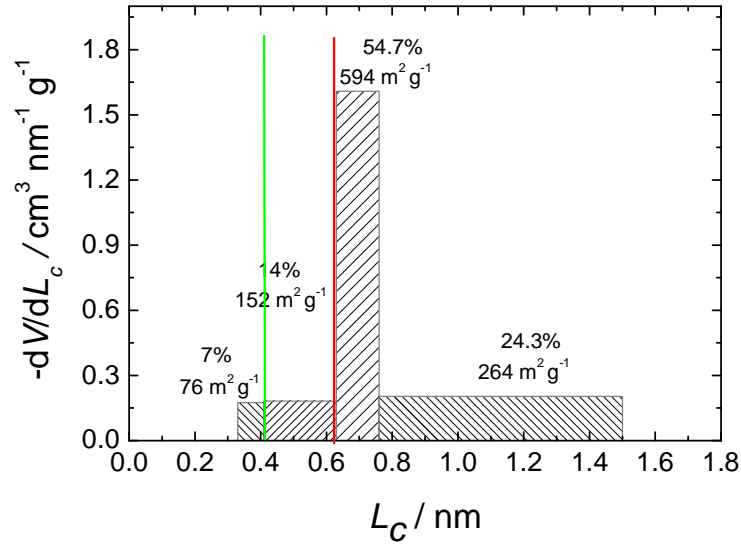


Figura 7.13. Distribución de áreas superficiales y tamaños de microporos para el monolito MP. Las líneas verticales corresponden a los tamaños estimados para los iones  $K^+$  (verde) y los iones  $OH^-$  (roja).

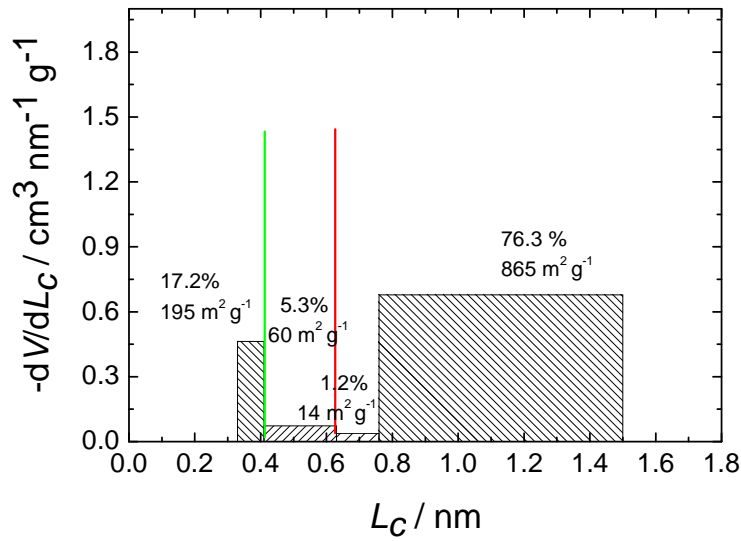


Figura 7.14. Distribución de áreas superficiales y tamaños de microporos para el monolito MA. Las líneas verticales corresponden a los tamaños estimados para los iones  $K^+$  (verde) y los iones  $OH^-$  (roja).

En estudios anteriores utilizando un material de carbono como tamiz <sup>[12]</sup>, se ha sugerido un tamaño real del ión  $K^+$  de 0.36-0.42 nm. El hecho de que las capacidades de doble capa  $C_{K^+}(DL)$  sean prácticamente iguales para los dos monolitos (Tabla 7.6) sugiere que los iones  $K^+$  se deben electroadsorber en áreas superficiales similares. Teniendo en cuenta la distribución de áreas superficiales de los dos monolitos de carbono (Figuras 7.13 y 7.14) el tamaño de los iones  $K^+$  electroadsorbidos debe de ser 0.33, 0.41 ó 0.63 nm, ya que las áreas superficiales para microporos con tamaños superiores a esos valores son prácticamente iguales en los dos monolitos.

Por otra parte, los iones  $OH^-$ , podrían electroadsorberse deshidratados (tamaño de ~0.26 nm), hidratados con 3 moléculas de agua (~0.60 nm) o con 4 moléculas de agua (~0.72 nm) <sup>[13,14]</sup>. Dado que  $C_{OH^-}(DL)$  tiene el mismo valor para los monolitos MP y MA, podemos descartar el tamaño de 0.72 nm, pues las áreas superficiales involucradas para tamaños de microporo  $\geq 0.72$  nm son muy diferentes en los dos monolitos. Como  $C_{OH^-}(DL)$  es menor que  $C_{K^+}(DL)$ , se puede excluir el valor de 0.26 nm para los iones  $OH^-$ . Por tanto, el tamaño de los iones  $OH^-$  debe ser cercano a 0.60 nm. Si se comparan las áreas superficiales de los monolitos MP y MA con microporos  $\geq 0.63$  nm, se constata que las superficies específicas son muy similares, lo que está de acuerdo con el hecho de que  $C_{OH^-}(DL)$  sea prácticamente igual para MP y MA.

Puesto que  $C_{K^+}(DL) > C_{OH^-}(DL)$  en el monolito MP, el área superficial donde se electroadsorben los iones  $K^+$  debe ser mayor que el área superficial donde se electroadsorben los iones  $OH^-$  (Tabla 7.7) Esto conduce a que el tamaño de los iones  $K^+$  electroadsorbidos sea 0.33 ó 0.41 nm.

*Tabla 7.7. Áreas superficiales de los monolitos MP y MA para tamaños de microporos mayores que 0.33, 0.41 y 0.63 nm.*

Monolito	$S_{mi} (m^2 g^{-1})$ ( $L > 0.33$ nm)	$S_{mi} (m^2 g^{-1})$ ( $L > 0.41$ nm)	$S_{mi} (m^2 g^{-1})$ ( $L > 0.63$ nm)
MP	1086	1010	858
MA	1134	939	879

El cociente entre las áreas superficiales disponibles con tamaños de microporos  $>0.33$  ó  $>0.41$  nm y el área superficial con tamaños de microporos  $>0.63$  nm por un lado, y el cociente entre  $C_{K^+}$  (DL) y  $C_{OH^-}$  (DL) por otro, se presentan en la Tabla 7.8. Se observa que los cocientes de las áreas  $S_{(L>0.41 \text{ nm})} / S_{(L>0.63 \text{ nm})}$  que de las áreas  $S_{(L>0.33 \text{ nm})} / S_{(L>0.63 \text{ nm})}$ . Esto indica un tamaño de los iones  $K^+$  de 0.41 nm. Este tamaño es mayor que el diámetro de los iones  $K^+$  deducido de medidas cristalográficas (0.27 nm), y evidencia que los iones  $K^+$  electroadsorbidos en los monolitos de carbono están hidratados <sup>[13,15]</sup>. En resumen, tanto los iones  $K^+$  como los iones  $OH^-$  electroadsorbidos en la doble capa son iones hidratados.

*Tabla 7.8. Cociente de áreas superficiales para tamaños de microporos  $>0.33$  ó  $0.41$  nm y  $>0.63$  nm y cociente de capacidades  $C_{K^+}$ (DL) y  $C_{OH^-}$ (DL) en el electrolito KOH 1 y 6 M.*

Monolito	$\frac{S_{(L>0.33 \text{ nm})}}{S_{(L>0.63 \text{ nm})}}$	$\frac{S_{(L>0.41 \text{ nm})}}{S_{(L>0.63 \text{ nm})}}$	KOH 1M	KOH 6M
			$\frac{C_{K^+} \text{ DL}}{C_{OH^-} \text{ DL}}$	$\frac{C_{K^+} \text{ DL}}{C_{OH^-} \text{ DL}}$
MP	1.26	1.18	1.16	1.17
MA	1.29	1.07	1.01	1.03

## 7.6. Capacidades de doble capa de los iones $K^+$ y $OH^-$ normalizadas por área superficial.

En la Tabla 7.9 se presentan las capacidades de doble capa normalizadas por el área superficial total y por el área superficial debido solo a microporos mayores que 0.41 nm para el ión  $K^+$ , y mayores que 0.63 nm para el ión  $OH^-$ . Cuando se considera el área total, la capacidad normalizada es ligeramente mayor para los iones  $K^+$  que para los iones  $OH^-$ . Cuando se consideran las áreas debidas a microporos con tamaños iguales y mayores que el tamaño de los iones  $K^+$  y  $OH^-$ , las capacidades normalizadas son prácticamente iguales para los dos iones. Si el electrolito es KOH 1 M, el valor medio

de la capacidad normalizada es de  $0.093 \text{ F m}^{-2}$  para los iones  $\text{K}^+$  y de  $0.095 \text{ F m}^{-2}$  para los iones  $\text{OH}^-$ . Si el electrolito es KOH 6 M, el valor medio de la capacidad normalizada es  $0.113 \text{ F m}^{-2}$  para los iones  $\text{K}^+$  y  $0.115 \text{ F m}^{-2}$  para los iones  $\text{OH}^-$ .

*Tabla 7.9. Capacidades normalizadas a áreas superficiales con microporos de tamaño mayor que 0.41 nm para los iones  $\text{K}^+$ , y mayor que 0.63nm para los iones  $\text{OH}^-$ , y capacidad normalizada a área superficial total.*

Muestra	KOH 1M				KOH 6M			
	$\text{C}_{\text{K}^+}\text{DL}$	$\text{C}_{\text{K}^+}\text{DL}$	$\text{C}_{\text{OH}^-}\text{DL}$	$\text{C}_{\text{OH}^-}\text{DL}$	$\text{C}_{\text{K}^+}\text{DL}$	$\text{C}_{\text{K}^+}\text{DL}$	$\text{C}_{\text{OH}^-}\text{DL}$	$\text{C}_{\text{OH}^-}\text{DL}$
	$\text{S}_t$	$\text{S}_{(\text{L}>0.41\text{nm})}$	$\text{S}_t$	$\text{S}_{(\text{L}>0.63\text{nm})}$	$\text{S}_t$	$\text{S}_{(\text{L}>0.41\text{nm})}$	$\text{S}_t$	$\text{S}_{(\text{L}>0.63\text{nm})}$
<b>MP</b>	0.087	0.095	0.075	0.096	0.106	0.115	0.090	0.114
<b>MA</b>	0.075	0.091	0.074	0.095	0.092	0.112	0.090	0.116

Como estos valores son próximos para los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{OH}^-$ , también son próximos a los valores publicados a partir de medidas en celdas de dos electrodos para carbones activados microporosos <sup>[11]</sup> y en el electrolito KOH 6 M <sup>[16]</sup>.

### 7. 7. Estudio de la permitividad eléctrica para cada ión. Modelo Sandwich.

En el capítulo anterior se ha discutido que la capacidad normalizada por área se relaciona con la constante dieléctrica (permitividad relativa) y con el tamaño de poro según el modelo de Sandwich (poros con forma de rendija ó slit-shaped). La ecuación que relaciona estos parámetros es <sup>[17]</sup>:

$$C/S = \epsilon_r \epsilon_0 / (b-a_0) \quad (\text{Ec. 7.8})$$

donde C es la capacidad gravimétrica ( $\text{F g}^{-1}$ ), S es el área superficial del carbono ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ),  $a_0$  es el radio del ión, 2b es el tamaño (anchura) del microporo,  $\epsilon_r$  es la constante dieléctrica del electrolito y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío.

En la Figura 7.15, se representa  $\epsilon_r$  en función de  $2b$  para los iones  $K^+$  y  $OH^-$ . Para los cálculos de la Figura 7.15 (a), se ha tomado un tamaño del ión  $K^+$  (diámetro) de 0.41 nm. Para los cálculos de la Figura 7.15 (b), se ha tomado un tamaño del ión  $OH^-$  de 0.63 nm. Los valores de capacidad normalizada por área, se han tomado de la Tabla 7.9 para el electrolito KOH 1 M. Se ha tomado el área superficial debida a microporos con un tamaño mayor o igual que el tamaño del ión correspondiente. En las dos figuras se muestra que  $\epsilon_r$  es muy parecida para cada ión,  $K^+$  ó  $OH^-$ , en los dos monolitos. Esto se debe a que los valores de capacidad normalizada por área superficial son prácticamente los mismos. Además, se constata que  $\epsilon_r$  aumenta con  $2b$ , tanto para los iones  $K^+$  como para los iones  $OH^-$ , ya que en ambos casos el ión se encuentra menos confinado.

Los valores  $\epsilon_r$  de los iones  $K^+$  y  $OH^-$  se comparan en la Figura 7.16 para los monolitos MP y MA. Para un mismo tamaño de microporo ( $2b$ ), la constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ) es mayor en el  $K^+$  que en el  $OH^-$ . Por ejemplo, para  $2b = 1.03$  nm en el monolito MP,  $\epsilon_r$  tiene un valor de 3.4 para el  $K^+$  y de 2.2 para el  $OH^-$ . Esto mismo ocurre para el monolito activado MA. Los valores de  $\epsilon_r$ , encontrados para KOH 1 M, son próximos a los publicados para carbones activados utilizando KOH 6 M <sup>[16,17]</sup>.

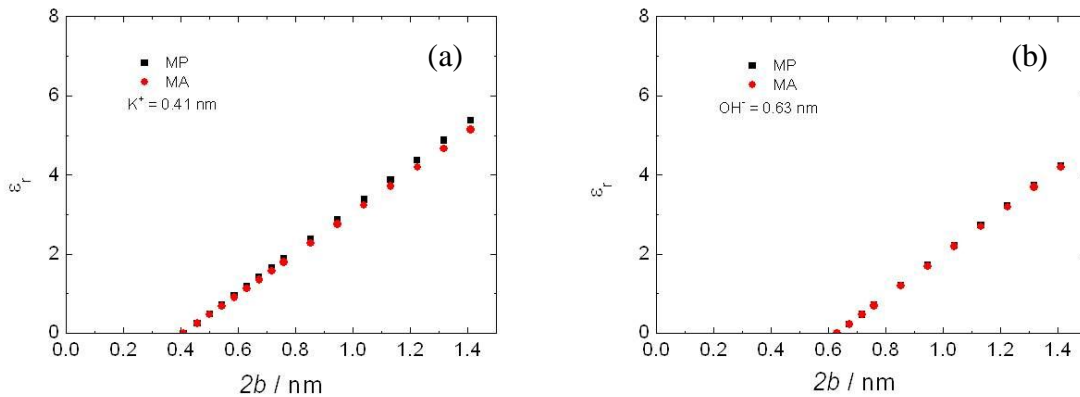


Figura 7.15. Constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ) frente al tamaño del microporo ( $2b$ ), para:  $K^+$  con tamaño 0.41nm (a) y para  $OH^-$  con un tamaño de 0.63 nm (c). Se ha elegido los monolitos MP (cuadrados negros) y MA (círculos rojos).

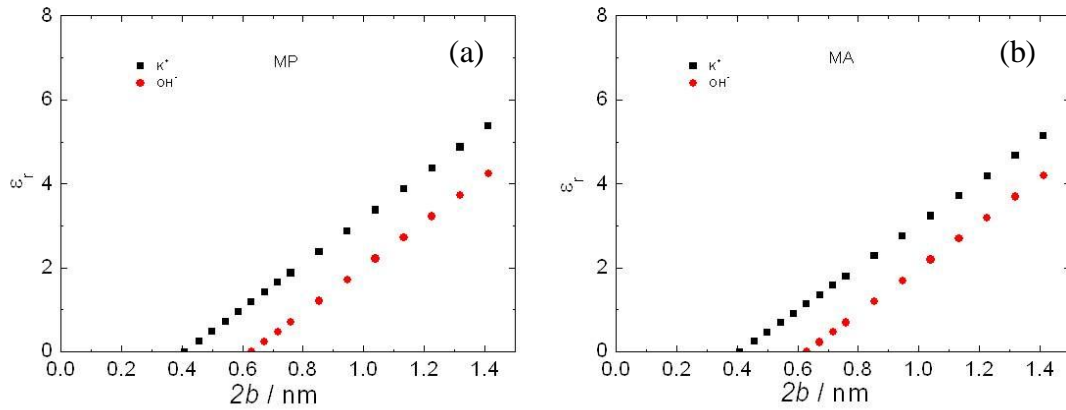


Figura 7.16. Constante dieléctrica ( $\epsilon_r$ ) frente al tamaño del microporo ( $2b$ ), para: el monolito MP (a) y el monolito MA (b).

## 7.8. Conclusiones.

A partir de los resultados de este capítulo, se han llegado a las siguientes conclusiones:

- Los iones  $K^+$  tienen una capacidad muy superior a la de los iones  $OH^-$  contribuyendo, por tanto, más a la capacidad total de un supercondensador real (dispositivo de dos electrodos). La capacidad debida a los iones  $K^+$  tiene una contribución pseudocapacitiva (38%, en KOH 1 M) que se añade a la capacidad de doble capa (62%). La capacidad debida a los iones  $OH^-$  es solo una capacidad de doble capa. Comparando con las capacidades de doble capa de los iones  $K^+$  y  $OH^-$ , encontramos que la de los iones  $K^+$  es ligeramente superior a la de los  $OH^-$ .
- La ecuación  $1 / C_{calc}2E = 1 / C_{K^+} + 1 / C_{OH^-}$ , sugerida por otros autores, no es correcta. Los dos tipos de iones participan tanto en la carga como en la descarga del supercondensador. La ecuación correcta para la descarga es:  $C_{calc}3E = (Q_{ads K^+} + Q_{des OH^-}) / (\Delta V_{ads K^+} + \Delta V_{des OH^-})$ , tal y como se ha deducido del estudio realizado en la configuración de tres electrodos.
- Se ha encontrado un buen acuerdo entre el cociente de las capacidades de doble capa de los iones  $K^+$  y  $OH^-$ , es decir  $C_{K^+} DL / C_{OH^-} DL$ , y las áreas superficiales de microporos con tamaño  $\geq 0.41$  nm para los iones  $K^+$  y  $\geq 0.63$  nm para los



iones  $\text{OH}^-$ . Estos resultados indican que el ión  $\text{K}^+$  es accesible a microporos mayores que 0.41 nm, mientras que el ión  $\text{OH}^-$  requiere microporos con tamaños por encima de 0.63 nm. Estos tamaños indican que los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{OH}^-$  que forman la doble capa están hidratados.

- La capacidad de doble capa normalizada por unidad de área total es mayor para los iones  $\text{K}^+$  que para los  $\text{OH}^-$ . Sin embargo, la capacidad normalizada por área accesible para los iones  $\text{K}^+$  y para los iones  $\text{OH}^-$ , es muy cercana en ambos casos:  $0.093 \text{ F m}^{-2}$  para los iones  $\text{K}^+$  y  $0.095 \text{ F m}^{-2}$  para los iones  $\text{OH}^-$  cuando el electrolito KOH tiene una concentración 1 M, y  $0.113 \text{ F m}^{-2}$  y  $0.115 \text{ F m}^{-2}$  cuando el electrolito tiene una concentración 6 M. A partir del modelo de “Sandwich”, se ha constatado que la constante dieléctrica es mayor para los iones  $\text{K}^+$  que para los iones  $\text{OH}^-$ . En ambos casos, la constante dieléctrica aumenta con el tamaño del microporo, puesto que disminuye el confinamiento del ión.

- 
- [1] G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lorenc-Grabowska, G. Lota, E. Frackowiak. *Electrochim. Acta* 50 (2005) 1197.
- [2] E. Frackowiak, F. Béguin. *Carbon*, 39 (2001) 937.
- [3] M. Inagaki, H. Konno, O. Tanaike. *J. Power Sources*, 195 (2010) 7880.
- [4] M. P. Bichat, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. *Carbon*, 48 (2010) 4351.
- [5] S.L. Kuo, J.F. Lee, N. L. Wu. *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A34.
- [6] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin. *Carbon*, 44 (2006) 2498.
- [7] S. E. McLain, S. Imberti, A. K. Soper, A. Botti, F. Bruni, M.A. Ricci. *Physical Review B*, 74 (2006) 094201.
- [8] S. C. Pang, M.A. Anderson, T.W. Chapman. *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 444.
- [9] C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, Y. Zeng. *J. Power Sources*, 184 (2008) 691.
- [10] V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin. *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2499.
- [11] V. Barranco, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, A. Oya, F. Pico, J. Ibañez, F. Agullo-Rueda, J. M. Amarilla, J. M. Rojo. *J. Phys. Chem.C*, 114 (2010) 10302.
- [12] L. Eliad, E. Pollak, N. Levy, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach. *Applied Physics A*, 82 (2006) 607.
- [13] Y. Marcus. *Biophysical Chemistry*, 51 (1994) 111.
- [14] E. F. Aziz, N. Ottosson, M. Faubel, I. V. Hertel, B. Winter. *Nature*, 455 (2008) 89.
- [15] S. Meng, D.V. Chakarov, B. Kasemo, S. Gao. *J. Chem. Phys.*, 121 (2004) 12572.
- [16] T. A. Centeno, F. Stoeckli. *Electrochim. Acta*, 56 (2001) 7334.
- [17] G. Feng, R. Qiao, J. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier. *ACS Nano* 4 (2010) 2382.

## **CAPITULO 8. SUPERCONDENSADOR ASIMÉTRICO.**



## 8. SUPERCONDENSADOR ASIMETRICO.

Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, una de las principales desventajas de los supercondensadores simétricos, es decir, formados por dos electrodos iguales, es su estrecha ventana de potencial de trabajo ya que está limitada por la descomposición electrolítica del agua. En el Capítulo 6, se ha mostrado que la utilización de electrolitos apróticos permite aumentar el potencial de trabajo del supercondensador, y con ello la densidad de energía y de potencia. Otra vía para incrementar el potencial de trabajo, es el montaje de celdas asimétricas, donde cada electrodo está formado por un material diferente <sup>[1]</sup>. Los denominados supercondensadores asimétricos permiten operar por encima del rango de estabilidad del agua (1.2V). Están constituidos por una combinación de materiales con elevados valores de sobrepotencial de H<sub>2</sub>, es decir, que pueden ser polarizados a valores más elevados que la evolución electroquímica del hidrógeno, y por materiales con elevados sobrepotenciales de oxígeno <sup>[2]</sup>. Dentro de los primeros destacan los materiales de carbono mientras que los óxidos metálicos se ajustan al segundo requerimiento. Al aumentar el rango de potencial de trabajo, la energía almacenada es notablemente mayor.

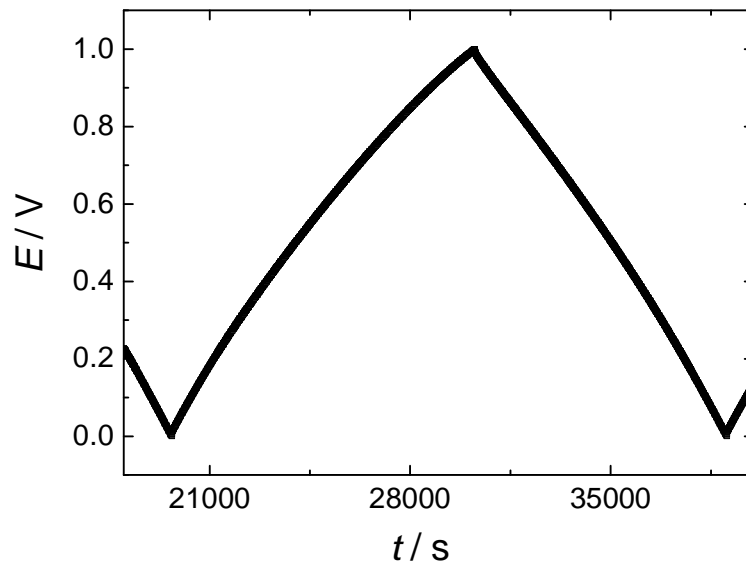
En este capítulo se ha estudiado la posible utilización de monolitos de carbono en una celda con una configuración asimétrica. Dicho dispositivo está constituido por un monolito de carbono, el denominado monolito de partida, MP, que actúa como electrodo negativo, y un óxido como electrodo positivo. El monolito de carbono resulta prometedor como electrodo negativo porque: i) alcanza un elevado sobrepotencial de H<sub>2</sub>, ii) muestra un buen comportamiento capacitivo de doble capa, debido a su elevada superficie específica, iii) tiene una buena ciclabilidad y iv) tiene una elevada conductividad eléctrica. Como electrodo positivo de la celda asimétrica, se ha utilizado un óxido de manganeso hidratado, MnO<sub>2</sub>·x H<sub>2</sub>O, que es amorfo. Las ventajas de utilizar este material son las siguientes: i) el Mn tiene diferentes estados de oxidación y diferentes sitios cristalográficos en el óxido amorfo, lo que conduce a reacciones faradaicas variadas, produciendo una elevada capacidad de tipo redox ó pseudocapacitiva, ii) alcanza un elevado sobrepotencial de O<sub>2</sub>, y con ello permite ampliar la ventana de potencial de trabajo de la celda asimétrica, iii) el manganeso es un elemento abundante y se encuentra disponible, iv) es un material de baja toxicidad y v) tiene un bajo coste <sup>[3,4,5]</sup>. Como desventajas del MnO<sub>2</sub>·x H<sub>2</sub>O destacan: i) su baja

conductividad eléctrica, lo que implica una mayor resistencia del supercondensador <sup>[6]</sup>, y ii) una ventana de potencial de trabajo estrecha, 0-0.8V <sup>[7]</sup>.

En este trabajo, la respuesta electroquímica de la celda asimétrica, se ha comparado con la respuesta de las dos celdas simétricas: 1) una celda con dos monolitos de carbono, MP, como electrodos, y 2) una celda formada por dos electrodos de  $\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . Como electrolito se seleccionó la disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M, ya que tanto el  $\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ , como el monolito de carbono son estables en dicho medio.

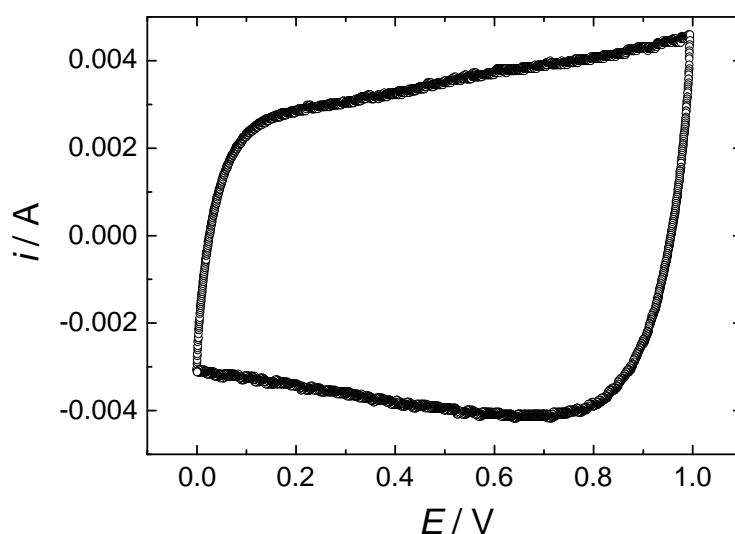
### **8.1. Celda simétrica: monolito de carbono / monolito de carbono.**

La celda simétrica se montó con dos electrodos que son monolitos de carbono de partida, MP, del mismo peso (aprox. 86 mg) y tamaño (altura = 3 mm, diámetro = 7 mm). Los dos monolitos, separados por papel Whatman, se colocaron en una celda tipo Swagelok, utilizándose dos cilindros de tántalo como colectores de corriente y unas rejillas de tántalo para mejorar el contacto eléctrico entre el monolito y el colector. La capacidad específica de los monolitos de carbono se determinó a partir de las curvas galvanostáticas de carga y descarga obtenidas a una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  y en el intervalo de voltaje 0-1 V. Tal y como se ilustra en la Figura 8.1, los ciclos de carga/descarga presentan la forma triangular característica que evidencia un buen comportamiento electroquímico en este intervalo de voltaje. La capacidad específica del monolito de carbono en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M es de  $83 \text{ F g}^{-1}$ , notablemente inferior al alcanzado al utilizar KOH como electrolito ( $138 \text{ F g}^{-1}$ ).



*Figura 8.1. Medidas galvanostáticas obtenidas para la celda simétrica con dos monolitos de carbono, MP, iguales. Densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje 0-1 V. El electrolito utilizado fue  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M.*

En la Figura 8.2 se muestra el voltamograma obtenido a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , en el intervalo de voltaje 0-1 V. La forma rectangular indica una importante contribución de la doble capa a la capacidad total. El hecho de que el ciclo no sea simétrico, como consecuencia de la presencia de picos anchos a aprox. 0.5 V, sugiere una cierta contribución pseudocapacitiva.



*Figura 8.2. Voltametría cíclica obtenida para la celda simétrica con dos monolitos de carbono, MP, iguales. Velocidad de barrido  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Intervalo de voltaje 0-1 V. El electrolito utilizado fue  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M.*

## 8.2. Celda simétrica: óxido de manganeso / óxido de manganeso.

Paralelamente, un estudio similar al descrito en el apartado anterior se realizó con pastillas compactadas de  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Estas pastillas fueron utilizadas como electrodos.

En una primera etapa, el óxido  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  fue preparado en el laboratorio a partir de dos disoluciones acuosas de  $\text{MnCl}_2$  y  $\text{KMnO}_4$ . Se añadió gota a gota 100 ml de  $\text{MnCl}_2$  0.3M, sobre 200 ml de  $\text{KMnO}_4$  0.1M, bajo constante agitación. Dicha agitación se mantuvo durante 6 horas y, a continuación, la mezcla se dejó decantar durante una noche para facilitar la separación de la fase sólida de la líquida. Tras el filtrado, el sólido obtenido fue lavado exhaustivamente con agua destilada y después se secó en estufa al aire, a  $80^\circ\text{C}$ , durante toda la noche. Finalmente, el sólido se secó a  $200^\circ\text{C}$ , al aire, durante 3 horas<sup>[8]</sup>. En el difractograma del material sintetizado (Figura 8.3) se observa un pico ancho a  $2\theta = 37.3^\circ$  que, de acuerdo a lo descrito en la literatura<sup>[8,9]</sup>, se atribuye al óxido amorfo  $\alpha\text{-MnO}_2$ .



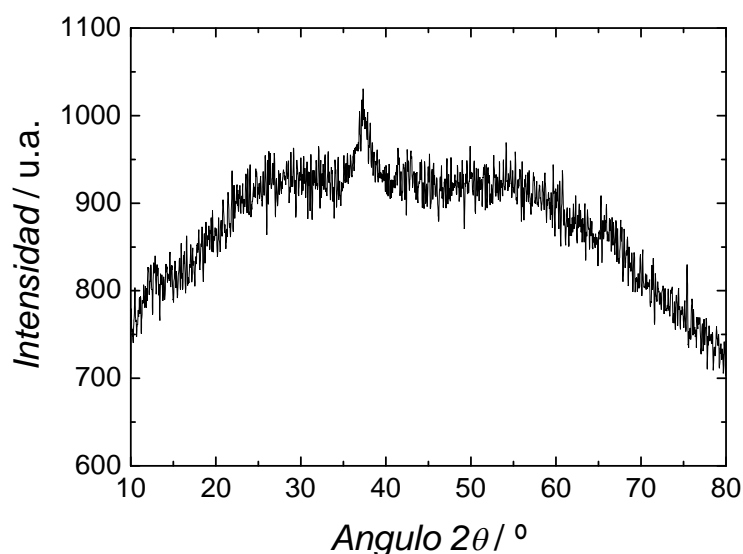


Figura 8.3. Difractograma de rayos X del  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sintetizado.

En una segunda etapa, se montó una celda simétrica constituida por dos electrodos con una composición en peso de: 70 %  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 20 % negro de carbono (CB) y 10 % polímero PVDF. Los tres componentes fueron mezclados y molidos en un mortero de ágata. La mezcla resultante se compactó en un molde de acero, de 6 mm de diámetro, sobre el que se ejerció una presión de  $0.3 \text{ Ton cm}^{-2}$ , durante 4 minutos. Como resultado se obtuvieron dos electrodos cilíndricos de 23 mg de peso.

En este caso, el voltaje de trabajo está limitado por el óxido  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  al intervalo 0-0.8 V. Tal y como refleja la curva galvanostática de carga-descarga a  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  (Figura 8.4), la celda con 2 electrodos de  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  presenta un buen comportamiento electroquímico hasta 0.7 V, observándose una distorsión en la carga por encima de este voltaje. La capacidad específica del  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , medida en la descarga, es de  $119 \text{ F g}^{-1}$ .

1.

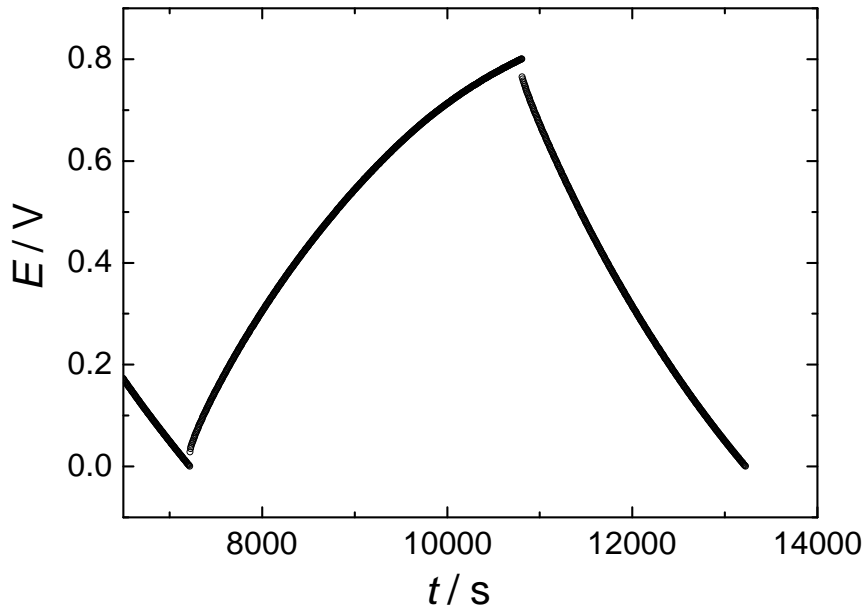
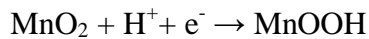


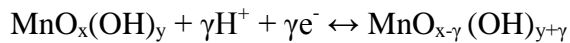
Figura 8.4. Medidas galvanostáticas para la celda simétrica con dos electrodos iguales de  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Se aplicó una densidad de corriente de  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ . Intervalo de voltaje 0-0.8 V. El electrolito utilizado fue  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M.

El mecanismo de carga del  $\text{MnO}_2$  en un electrolito acuoso es complejo. Hasta ahora, se han presentado dos hipótesis para analizar este mecanismo <sup>[1,10,11,12]</sup>:

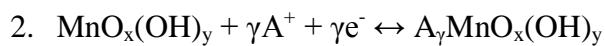
1. Reducción del  $\text{MnO}_2$  por intercalación/quimisorción del protón:



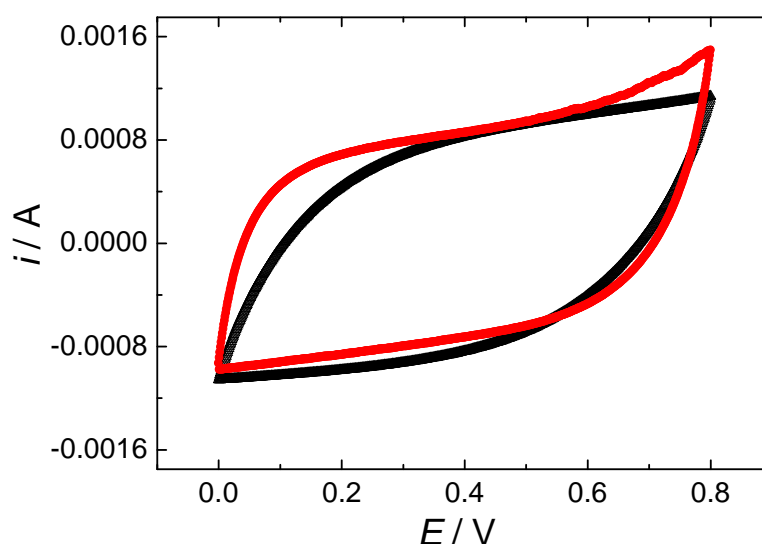
Dependiendo de la naturaleza del óxido y la reversibilidad química de la reacción la ecuación puede ser modificada:



Además la carga y la descarga podrían ser el resultado de la participación de los cationes presentes en el electrolito,  $\text{Na}^+$  en nuestro caso <sup>[13, 14]</sup>:



En la Figura 8.5, se representan dos voltametrías cíclicas ( $1 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $0\text{-}0.8\text{V}$ ) correspondientes a la misma celda simétrica con electrodos de  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Una de ellas fue realizada antes de las medidas galvanostáticas. La otra fue obtenida tras los ciclos de carga-descarga. En ambos casos, la respuesta es típica de un material pseudocapacitivo <sup>[10]</sup>. En el ciclo realizado antes de las medidas galvanostáticas (línea roja) se observa una deformación a partir de  $0.6 \text{ V}$ , que desaparece después de hacer las medidas galvanostáticas (línea negra). El proceso que tiene lugar a este potencial es, por tanto, irreversible. Algunos autores, atribuyen este comportamiento a la disolución del  $\text{MnO}_2$  a un potencial por encima de  $0.6 \text{ V}$  <sup>[2,15]</sup>. Por esta razón, el  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , no es un buen electrodo para una celda simétrica. Sin embargo, puede ser un material interesante como electrodo positivo en una celda asimétrica, ya que se alcanzan altos valores de capacidad.



*Figura 8.5. Voltammogramas obtenidos en la celda simétrica con dos electrodos iguales de  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $1 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $0\text{-}0.8 \text{ V}$ ) antes (símbolos rojos) y después (símbolos negros) de las medidas galvanostáticas.*

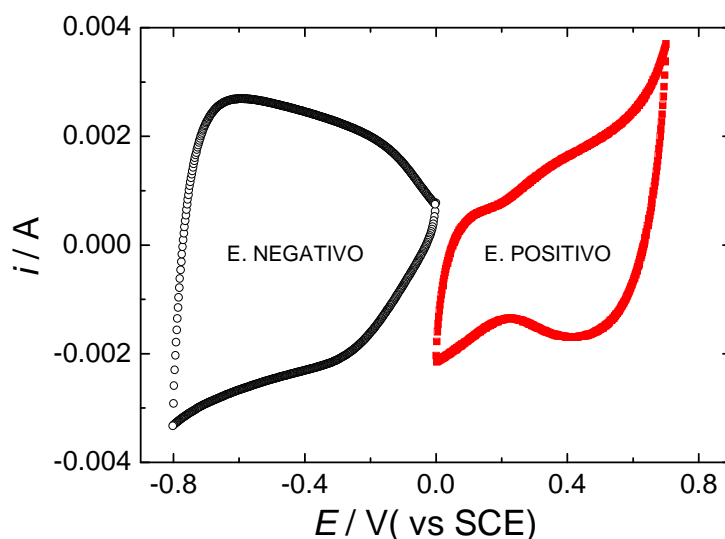
### 8.3. Celda asimétrica: monolito de carbono / óxido de manganeso.

El estudio del funcionamiento del supercondensador con una configuración asimétrica (monolito carbono/ $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) requirió el análisis previo del comportamiento del

monolito MP como electrodo aislado en una celda electroquímica de tres electrodos. De esta forma, se ha podido establecer los límites de estabilidad del electrodo de carbono en el electrolito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M. También se ha podido determinar, si éste funcionará mejor como ánodo o cátodo.

Como electrodo de referencia y contra-electrodo se utilizaron un electrodo saturado de calomelanos (SCE) y un disco de platino (Pt), respectivamente. Se utilizó la disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M como electrolito.

En la Figura 8.6, se han representado los voltamogramas obtenidos con el monolito MP como electrodo negativo y positivo, es decir, a potenciales negativos y positivos, respectivamente. El intervalo de potencial cuando el monolito MP actuó como electrodo negativo fue desde -0.8 hasta 0 V (*vs* SCE). El potencial estuvo comprendido entre 0 y +0.8 V (*vs* SCE) cuando el monolito MP funcionó como electrodo positivo. Se observa que el voltamograma está menos distorsionado cuando el monolito funciona como electrodo negativo que cuando opera como electrodo positivo. Como electrodo negativo puede trabajar sin problemas entre -0.8 y 0 V (*vs* SCE). Sin embargo, como electrodo positivo, a partir de 0.6 V (SCE) aparece un pico debido a la descomposición del agua [16,17]. Estos resultados indican que el monolito MP trabaja mejor como electrodo negativo, por lo que fue seleccionado como tal en la celda asimétrica.



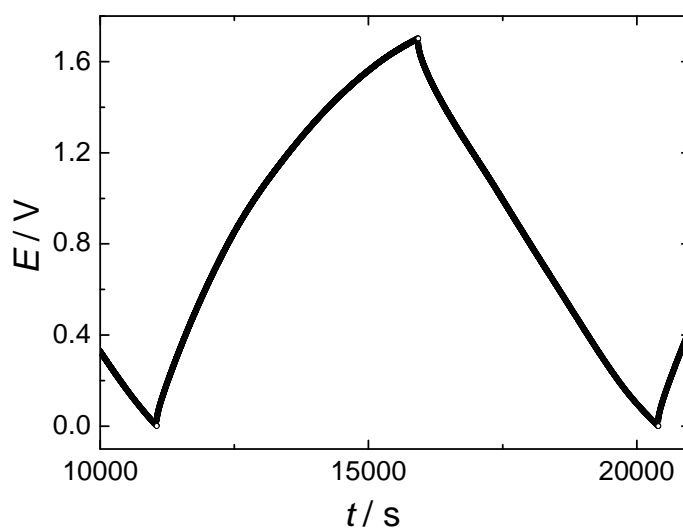
*Figura 8.6. Límites de estabilidad del monolito MP cuando actúa como electrodo negativo y positivo. Velocidad de barrido  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$ . El electrolito utilizado fue de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M.*

De acuerdo con la información anterior se desarrolló una celda asimétrica en la que el monolito de carbono se utilizó como electrodo negativo y una pastilla de  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como electrodo positivo. Antes del montaje de la celda asimétrica, se estimó el peso de material activo de los dos electrodos de acuerdo con el balance de cargas  $Q^+ = Q^-$ , y por tanto <sup>[2]</sup>:

$$m_+ \cdot C_+ \cdot V_+ = m_- \cdot C_- \cdot V_- \quad (\text{Ec. 8.1})$$

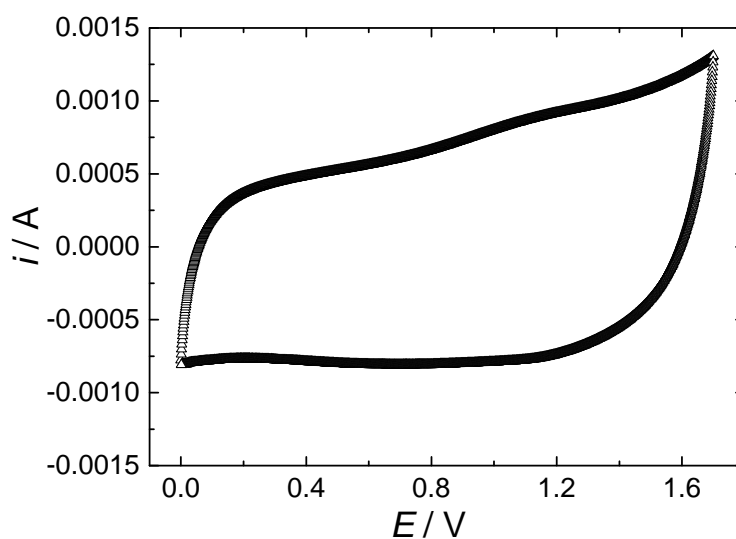
donde  $m_+$  y  $m_-$  son las masas del material activo en los electrodos positivo y negativo,  $C_+$  y  $C_-$  son las capacidades específicas del material activo de cada electrodo, y  $V_+$  y  $V_-$  es el intervalo de voltaje de trabajo para cada electrodo: 1 V para el monolito MP y 0.7 V para el óxido  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Los cálculos según la ecuación (8.1), condujeron a una masa de 16 mg para  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y de 17 mg para MP. Estos electrodos fueron ensamblados en una celda Swagelok con las mismas características que las descritas en los Apartados 8.2 y 8.3.

La curva galvanostática de la celda asimétrica (Figura 8.7) muestra la forma triangular típica de un buen comportamiento electroquímico en el intervalo de potencial 0-1.7 V. El hecho de que la curva se aparte de la linealidad indica que, además de la formación de la doble capa, también existen reacciones pseudocapacitivas que contribuyen al almacenamiento de energía



*Figura 8.7. Medidas galvanostáticas en la celda asimétrica MP/  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Densidad de corriente  $1\text{mA cm}^{-2}$ . Intervalo de potencial 0-1.7V. El electrolito utilizado fue  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M.*

Por otro lado, el voltamograma obtenido a  $1\text{ mVs}^{-1}$  (Figura 8.8) evidencia la existencia de picos debidos a reacciones tipo redox, confirmándose la contribución de un mecanismo pseudocapacitivo. No se observan deformaciones en el voltamograma cuando se alcanzan los voltajes máximos, por lo que el intervalo 0-1.7 V está bien seleccionado como intervalo de potencial de trabajo.



*Figura 8.8. Voltametría cíclica obtenida en la celda asimétrica MP /  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Velocidad de barrido  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Intervalo de potencial 0-1.7V. El electrolito utilizado fue  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M.*

#### 8.4. Comparación de las celdas con configuración simétrica y asimétrica.

Las capacidades de las dos celdas simétricas constituidas por dos monolitos MP (MP/MP) o por dos pastillas de óxido ( $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), así como la capacidad de la celda asimétrica que tiene un electrodo de carbono y otro de óxido (MP/ $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) fueron determinadas a varias intensidades de corriente. La dependencia de la capacidad de las celdas frente a la densidad de corriente se presenta en la Figura 8.9. La capacidad de la celda simétrica MP/MP es muy superior a la capacidad de las otras dos celdas. Esto es debido a la gran diferencia de masas de los electrodos. Además, en la celda simétrica MP/MP la capacidad disminuye al aumentar la densidad de corriente. Esta tendencia generalmente observada, se debe a la presencia de la resistencia interna (ESR) de la celda. La celda simétrica,  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  tiene un valor de ESR extremadamente elevado, debido a la baja conductividad del  $\text{MnO}_2$ , por lo que sólo ha sido posible realizar la medida a tres densidades de corriente. Finalmente, la celda asimétrica MP/ $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , también muestra que la capacidad disminuye al aumentar la densidad de corriente.

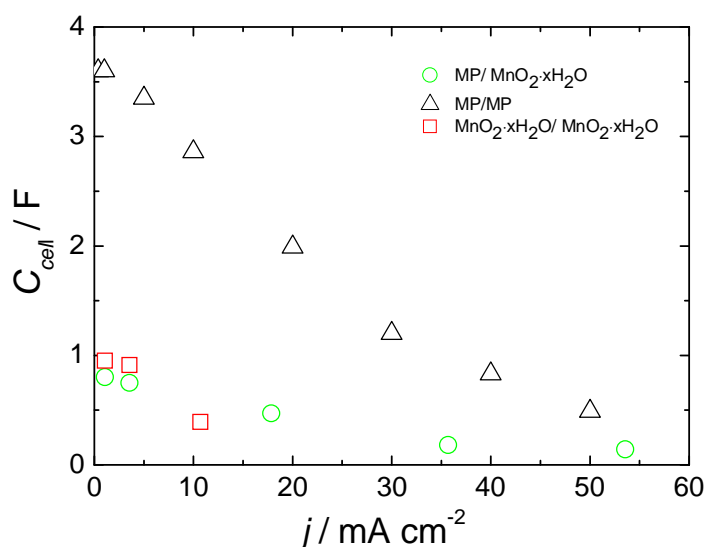


Figura 8.9. Dependencia de la capacidad de las distintas celdas frente a la densidad de corriente: celda asimétrica MP/MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (círculos verdes), celda simétrica MP/MP (triángulos negros) y celda simétrica MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O / MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (cuadrados rojos).

A partir de las medidas galvanostáticas, de carga y descarga, se ha determinado la eficiencia coulombica (CE), como el cociente entre la carga liberada en la descarga (Qd) y la carga almacenada en la carga (Qc). Un valor bajo de CE sugiere que parte de la carga almacenada durante el proceso de carga es utilizada en algún proceso electroquímico irreversible. Los valores de CE son 85, 72 y 92 % para las celdas MP/MP, MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O/MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O y MP/MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O, respectivamente. De acuerdo con estos valores, la celda asimétrica presenta un mejor rendimiento, liberando prácticamente la misma energía durante la descarga que la que almacena durante la carga. Esto representa una ventaja sobre las otras dos celdas simétricas.



En la Tabla 8.1 se muestran los valores de capacidad de las tres celdas así como las capacidades específicas del monolito de carbono y el  $\text{MnO}_2$ .

*Tabla 8.1. Valores experimentales de la capacidad de la celda y de las capacidades específicas referidas a la masa total de material activo en las celdas, tanto para las celdas simétricas, como para la celda asimétrica.*

<b>Celda</b>	<b>C<sub>celda</sub> (F)</b>	<b>C<sub>especifica</sub> (F g<sup>-1</sup>)</b>
<b>MPMP</b>	3.6	83
<b>MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O/MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O</b>	0.95	119
<b>MP/MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O</b>	0.8	-

A partir de la ecuación (8.2) es posible calcular la capacidad de la celda asimétrica

$$1/C = 1/C(\text{MP}) + 1/C(\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{Ec. 8.2})$$

Teniendo en cuenta la capacidad específica (83 F g<sup>-1</sup>) y masa (0.017 g) del monolito MP y de MnO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (119 F g<sup>-1</sup>, 0.016 g) en dicha celda asimétrica, la ecuación (8.2) conduce a una capacidad calculada de 0.81 F. Este valor coincide con el valor experimental de la celda asimétrica, 0.8 F (Tabla 8.1).

Finalmente, se ha calculado la densidad de energía  $W_{\text{esp}}$  (W h kg<sup>-1</sup>) y de potencia  $P_{\text{esp}}$  (W Kg<sup>-1</sup>) para las tres celdas según las siguientes ecuaciones:

$$W_{\text{esp}} (\text{W h kg}^{-1}) = \frac{1}{2} CV^2 / (m_+ + m_-) \quad (\text{Ec. 8.3})$$

$$P_{\text{esp}} (\text{W kg}^{-1}) = W_{\text{esp}} / t_d \quad (\text{Ec. 8.4})$$

donde C es la capacidad de la celda (F), V es el voltaje en la descarga (V),  $m_+$  y  $m_-$  es la masa de material activo de los dos electrodos (kg) y  $t_d$  es el tiempo de descarga de la celda (h).

En la Figura 8.10, se representa la densidad de potencia frente a la densidad de energía para las tres celdas. Con la configuración asimétrica se alcanzan mayores valores, tanto de densidad de energía ( $9.5 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) como de densidad de potencia ( $158 \text{ W kg}^{-1}$ ). Esto se debe a que el intervalo de voltaje del dispositivo asimétrico es mayor, 0-1.7V. Las celdas simétricas muestran prácticamente los mismos valores de densidad de energía. La densidad de potencia es menor para la celda  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Esto es debido a la mayor resistencia de la celda, pues el óxido  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  tiene una conductividad eléctrica baja.

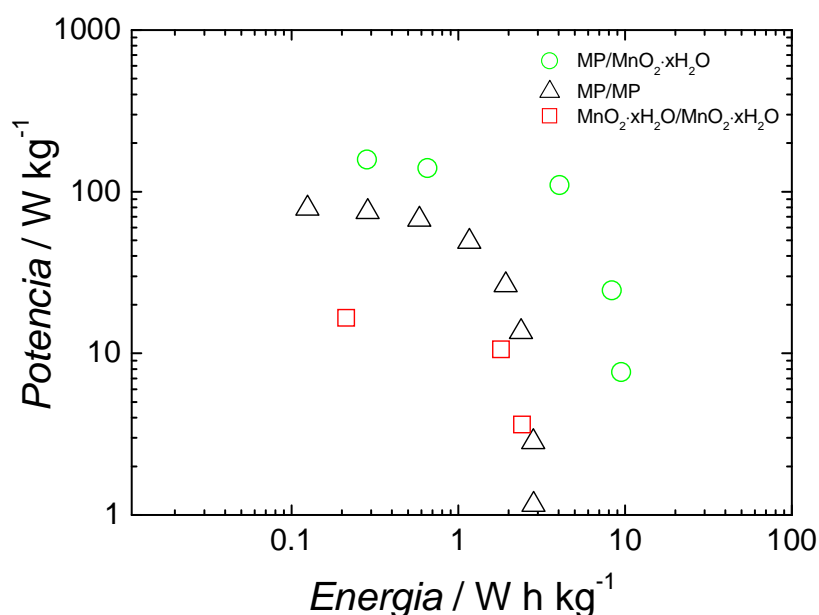


Figura 8.10. Densidad de potencia frente densidad de energía para las celdas simétricas MP/MP (triángulos negros) y  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (cuadrados rojos) y para celda asimétrica MP/  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (círculos verdes).

Con el fin de comparar los datos experimentales obtenidos en este trabajo con los descritos por otros autores, en la Tabla 8.2 se han recogido los valores publicados de capacidad específica,  $C^*$ , densidad de energía y densidad de potencia<sup>[7]</sup>. Es importante mencionar que dicha comparación no resulta fácil y debe ser utilizada sólo a nivel orientativo, puesto que además de los diferentes materiales de electrodo de cada celda asimétrica, los electrolitos y las celdas utilizadas, son también diferentes.

La densidad de energía de nuestra celda asimétrica,  $9.5 \text{ W h kg}^{-1}$ , es ligeramente superior a lo publicado por T. Brousse y col.,  $7.0 \text{ W h kg}^{-1}$ , [referencia 24 de la Tabla 8.2]. Sin embargo, nuestro valor es inferior al encontrado por M. S. Hong y col. [referencia 22 de la Tabla 8.2],  $28.8 \text{ W h kg}^{-1}$ , y V. Khomenko y col. [referencia 25 de la Tabla 8.2],  $21 \text{ W h kg}^{-1}$ .

La densidad de potencia de nuestra celda asimétrica,  $158 \text{ W kg}^{-1}$ , es inferior a los valores publicados por otros autores. Esto es debido a que muchos de estos autores utilizan la potencia máxima,  $P_{\max} = V_{\max}^2 / (4\text{ESR} \cdot M)^{[2]}$  mientras que nosotros hemos utilizado la densidad de potencia,  $P_{\text{esp}} = W_{\text{esp}} / t_d$ .

Tabla 8.2. *The Electrochemical Society Interface. Spring 2008*<sup>[7]</sup>.

Negative electrode	Positive electrode	Current collector	Electrolyte salt	Cell voltage $V'$	$C^*$ $F \text{ g}^{-1}$	ESR* $\Omega \text{ cm}^2$	Energy Density* $\text{W h kg}^{-1}$	Power Density* $\text{kW kg}^{-1}$	Number of cycles	Ref.
AC	MnO <sub>2</sub>	Titanium	KCl	2.0	52	—	28.8	0.5	100	22
MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	SS	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.0	36	—	3.3	3.08	—	23
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>	SS	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.8	21.5	—	8.1	10.2	5,000	23
AC	MnO <sub>2</sub>	SS	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.2	31	—	17.3	19	10,000	23
AC	MnO <sub>2</sub>	Titanium	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.5	—	—	7.0	10	23,000	24
MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Gold	KNO <sub>3</sub>	0.6	160	1.56	1.9	3.8	—	25
AC	MnO <sub>2</sub>	Gold	KNO <sub>3</sub>	2.0	140	0.54	21	123	1,000	25
PANI	MnO <sub>2</sub>	Gold	KNO <sub>3</sub>	1.2	—	0.57	5.86	42.1	500	26
Ppy	MnO <sub>2</sub>	Gold	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.4	—	0.52	7.37	62.8	500	26
PEDOT	MnO <sub>2</sub>	Gold	KNO <sub>3</sub>	1.8	—	0.48	13.5	120.1	500	26
AC	MnO <sub>2</sub>	Ni foam	LiOH	1.5	62.4	—	19.5	—	1,500	27
AC	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ni grid	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.8	56	3.3	10.0	2	20,000	28
AC	MnO <sub>2</sub>	SS	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0	21	1.3	11.7	—	195,000	29

Abbreviations: activated carbon (AC), polyaniline (PANI), polypyrrole (Ppy), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), stainless steel (SS), capacitance (C), equivalent series resistance (ESR).

\*See cited references for further details on experimental conditions and calculations.

## 8.5. Conclusiones.

Las principales conclusiones derivadas del estudio comparativo del comportamiento de las distintas celdas son las siguientes:

- Tras estudiar el comportamiento del monolito MP como electrodo positivo y negativo, se determina que los monolitos MP trabajan mejor como electrodo negativo, debido a su elevado sobrepotencial de H<sub>2</sub>. Por otro lado, se propone el

$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como electrodo positivo para una celda asimétrica, ya que posee un elevado sobrepotencial de  $\text{O}_2$ .

- El uso de celdas asimétricas, formadas por el monolito de carbono, MP, como electrodo negativo, y  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  como electrodo positivo, permiten ampliar el intervalo de potencial hasta 1.7 V, en el electrolito acuoso  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1M. La ampliación del intervalo de trabajo permite alcanzar mayores densidades tanto de energía como de potencia.
- La celda con una configuración asimétrica presenta un mejor funcionamiento como supercondensador con mayores densidades de energía y de potencia que los dispositivos simétricos.

- 
- [1] S. W. Chang, G.Z. Chen. *Energy Materials*, 3 (2008) 186.
- [2] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. *J. Power Sources*, 153 (2006) 183.
- [3] Y. U. Jeong, A. Manthiram. *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) 1419.
- [4] R. N. Reddy, R.G. Reddy. *J. Power Sources*, 124 (2003) 330.
- [5] R. N. Reddy, R.G. Reddy. *J. Power Sources*, 132 (2004) 315.
- [6] J. W. Long, A. L. Young, D. R. Rolison. *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) 1161.
- [7] D. Bélanger, T. Brousse, J. W. Long. *The Electrochemical Society Interface*, Spring (2008) 49.
- [8] P. Saiti, F. Lufrano. *J. Power Sources*, 187 (2009) 284.
- [9] Devaraj, S. y Munichandraiah, N. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 4406.
- [10] Ph. Guillement, Th. Brousse, O. Crosnier, Y. Dandeville, L. Athouel, Y. Scudeller. *Electrochim. Acta*, 67 (2012) 41.
- [11] M. Wu, G.A. Snook, G.Z. Chen, D. J. Fray. *Electrochem. Commun.* , 6 (2004) 499.
- [12] J. Ghang, C. Huang, M. Lee, W. Tsai, M. Deng, I. Sun. *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 3278.
- [13] H.Y.Lee, J.B. Goodenough. *J. Solid State Chemistry*, 144 (1999) 220.
- [14] S.Wen, J.-W. Lee, I.-H. Yeo, J. Park, S.-I. Mho. *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 849.
- [15] E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin. *J. Electrochem.Soc.* 152 (2005) A229.
- [16] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin. *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 1275.
- [17] P. Staiti, A. Arenillas, F. Lufrano, J. A. Menendez. *J. Power Sources*, 191 (2009) 134.



## **CAPITULO 9. CONCLUSIONES GENERALES.**





## 9. CONCLUSIONES GENERALES.

Las conclusiones de este trabajo son las siguientes:

- Los monolitos de carbono muestran mejor respuesta como electrodos que las pastillas compactadas obtenidas a partir del material de carbono en polvo. La conductividad eléctrica del monolito es mayor que la de la pastilla, como consecuencia del mejor contacto entre las partículas de carbono. La capacidad específica del material carbonoso es mayor en la configuración de monolito que cuando se encuentra compactado en forma de pastilla. Respecto al funcionamiento de la celda, tanto la resistencia como el tiempo de respuesta de la celda son menores cuando se utilizan monolitos de carbono como electrodos.
- Al aumentar la altura de los monolitos, la capacidad de la celda aumenta. Sin embargo, este efecto positivo es contrarrestado, al menos parcialmente, por el incremento de la resistencia del electrolito y de la resistencia del electrodo, lo que conduce a una mayor resistencia total de la celda. El tiempo de respuesta de la celda también aumenta. Por tanto, con monolitos más altos se consigue aumentar la energía de la celda pero disminuye la potencia.
- El tratamiento del monolito de carbono bajo una corriente de  $\text{CO}_2$  a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  permite modificar la distribución de tamaños de poro manteniendo la superficie específica total. Este tratamiento de activación no afecta apreciablemente a los microporos de tamaño menor que  $0.63\text{ nm}$ , pero disminuye la cantidad de microporos con tamaños entre  $0.63$  y  $0.76\text{ nm}$ , y aumenta los del intervalo  $0.76$ - $1.5\text{ nm}$ . Como resultado de este cambio en la porosidad, el tamaño medio de los microporos aumenta desde  $0.73\text{ nm}$  para el monolito de partida hasta  $1.01\text{ nm}$  para el monolito activado.
- Tanto para el monolito de partida como para el activado, se ha obtenido una buena correlación entre la capacidad de doble capa en los electrolitos  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Pr}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  y las áreas superficiales asociadas a microporos con un tamaño determinado. Como el anión  $\text{BF}_4^-$  es común a los tres electrolitos, y de un menor tamaño ( $0.33\text{ nm}$ ) que los cationes, las diferencias observadas en los valores de capacidad son atribuidas a la relación [tamaño de los cationes/dimensiones de los microporos]. Los cationes  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$  y  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  tienen un tamaño de  $0.63$ ,  $0.76$  y  $0.90\text{ nm}$ , valores que indican que estos cationes

están desolvatados cuando forman la doble capa. Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos para otros materiales de carbono y publicados por otros autores.

Por otro lado, se ha observado que al aumentar el tamaño del catión disminuye la capacidad y el intervalo de voltaje de trabajo lo que conduce a una reducción de la energía que puede almacenar el supercondensador.

La capacidad normalizada por superficie específica total (en  $F\ m^{-2}$ ) disminuye al aumentar el tamaño del catión. Sin embargo, la capacidad normalizada respecto del área superficial compatible con microporos de tamaño igual o mayor que la dimensión del catión, es la misma en los tres electrolitos ( $0.107\ F\ m^{-2}$ ). Este resultado sugiere un aumento de la permitividad relativa cuando el tamaño del microporo aumenta en relación al del catión.

- En ambos monolitos, de partida y activado, se ha observado que los iones  $K^+$  tienen una capacidad muy superior a la de los iones  $OH^-$ , contribuyendo por tanto, los primeros más a la capacidad total de un supercondensador real. La capacidad debida a los iones  $OH^-$  es una capacidad de doble capa. La capacidad debida a los iones  $K^+$  tiene una contribución pseudocapacitiva, y una contribución de doble capa, siendo la primera menor que la segunda. De la buena correlación entre la capacidad de doble capa de los iones  $K^+$  y  $OH^-$ , y las áreas superficiales asociadas a microporos mayores que un tamaño determinado, se deduce que el ión  $OH^-$  tiene un tamaño de  $0.63\ nm$ , y el ión  $K^+$  de  $0.41\ nm$ . Estos valores indican que los dos iones están hidratados cuando forman la doble capa en la superficie de carbono de los monolitos de partida y activado. La capacidad de doble capa normalizada por superficie específica total (en  $F\ m^{-2}$ ) es mayor para los iones  $K^+$  que para los iones  $OH^-$ . Sin embargo, la capacidad normalizada respecto del área superficial asociada a microporos con tamaño igual o superior que el de los iones es muy parecida,  $0.093\ F\ m^{-2}$  para los iones  $K^+$  y  $0.095\ F\ m^{-2}$  para los iones  $OH^-$ , cuando el electrolito es  $KOH\ 1\ M$ . La permitividad relativa es ligeramente mayor para los iones  $K^+$  que para los iones  $OH^-$ , y en ambos casos aumenta al aumentar el tamaño del microporo en relación a la dimensión del ión.

- Los monolitos de carbono resultan muy prometedores como electrodos negativos de celdas asimétricas: monolito de carbono/ $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Gracias a la posibilidad de aumentar el voltaje de trabajo hasta 1.7V, las densidades de energía y de potencia de la celda asimétrica son mayores que los alcanzados por las celdas simétricas: monolito de carbono/monolito de carbono y  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .



## PUBLICACIONES



Parte de este trabajo ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

1. A. García-Gomez, P. Miles, T.A. Centeno, J.M. Rojo. *Electrochem. Solid-State Lett.* 13 (2010) A112-A114.
2. A. García-Gomez, P. Miles, T.A. Centeno, J.M. Rojo. *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 8539-8544.